

SÉRIE A, N° 1160

N° D'ORDRE :

2028

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Daniel BODROUX**

Assistant de Chimie à la Faculté des Sciences de Poitiers.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ACTION DU CYCLOHEXÈNE ET DE QUELQUES CARBURES  
QUI EN DÉRIVENT, EN PRÉSENCE DU CHLORURE  
D'ALUMINIUM SUR DIVERS COMPOSÉS ORGANIQUES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Novembre 1928** devant la Commission d'examen

MM. BLAISE ..... *Président.*

GUILLET..... } *Examineurs.*  
JAVILLIER..... }

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928



SÉRIE A, N° 1160

N° D'ORDRE :

2028

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Daniel BODROUX**

Assistant de Chimie à la Faculté des Sciences de Poitiers.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ACTION DU CYCLOHEXÈNE ET DE QUELQUES CARBURES  
QUI EN DÉRIVENT, EN PRÉSENCE DU CHLORURE  
D'ALUMINIUM SUR DIVERS COMPOSÉS ORGANIQUES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 DEC 1928 devant la Commission d'examen

MM. BLAISE ..... *Président.*

GUILLET..... } *Examineurs.*  
JAVILLIER..... }

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen*..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

*Doyens honoraires*.. P. APPEL, M. MOLLIARD.

|                       |   |                  |              |
|-----------------------|---|------------------|--------------|
| Profess. honoraires.. | { | P. PUISEUX.      | H. LEBESGUE. |
|                       |   | V. BOUSSINESQ.   | A. FERNBACH. |
|                       |   | A. JOANNIS.      | A. LEDUC.    |
|                       |   | H. LE CHATELIER. |              |

|                   |                                        |                               |                                           |
|-------------------|----------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|
| Professeurs ..... | {                                      | EMILE PICARD.....             | Analyse supér. et algèbre supérieure.     |
|                   |                                        | G. KOENIGS.....               | Mécanique physique et expérimentale.      |
|                   |                                        | E. GOURSAT.....               | Calcul différentiel et calcul intégral.   |
|                   |                                        | P. JANET.....                 | Electrotechnique générale.                |
|                   |                                        | F. WALLERANT...               | Minéralogie.                              |
|                   |                                        | H. ANDOYER.....               | Astronomie.                               |
|                   |                                        | P. PAINLEVÉ.....              | Mécanique anal. et mécanique céleste.     |
|                   |                                        | GABRIEL BERTRAND              | Chimie biologique.                        |
|                   |                                        | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale et radioactivité.       |
|                   |                                        | M. CAULLERY.....              | Zoologie (Evolution des êtres organisés)  |
|                   |                                        | G. URBAIN.....                | Chimie minérale                           |
|                   |                                        | EMILE BOREL.....              | Calcul des probabilités et phys. mathém.  |
|                   |                                        | L. MARCHIS.....               | Aviation.                                 |
|                   |                                        | JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                          |
|                   |                                        | RÉMY PERRIER....              | Zoologie (Enseignement P. C. N.).         |
|                   |                                        | H. ABRAHAM.....               | Physique.                                 |
|                   |                                        | M. MOLLIARD.....              | Physiologie végétale.                     |
|                   |                                        | E. CARTAN.....                | Géométrie supérieure.                     |
|                   |                                        | L. LAPICQUE.....              | Physiologie générale.                     |
|                   |                                        | E. VESSIOT.....               | Théorie des fonct. et th. des transf.     |
|                   |                                        | A. COTTON.....                | Physique générale.                        |
|                   |                                        | J. DRACH.....                 | Application de l'analyse à la géométrie.  |
|                   |                                        | CHARLES FABRY....             | Physique.                                 |
|                   |                                        | CHARLES PÉREZ....             | Zoologie.                                 |
|                   |                                        | LÉON BERTRAND....             | Géolog. structurale et géolog. appliquée. |
|                   |                                        | R. LESPIEAU.....              | Théories chimiques.                       |
|                   |                                        | E. RABAUD.....                | Biologie expérimentale.                   |
|                   |                                        | P. PORTIER.....               | Physiologie comparée.                     |
|                   |                                        | E. BLAISE.....                | Chimie organique.                         |
|                   |                                        | P.-A. DANGEARD....            | Botanique.                                |
|                   |                                        | P. MONTEL.....                | Mécanique rationnelle.                    |
|                   |                                        | P. WINTREBERT....             | Anatomie et histologie comparées.         |
|                   |                                        | O. DUBOSQ.....                | Biologie maritime.                        |
|                   |                                        | G. JULIA.....                 | Mathématiques générales.                  |
| A. JOB.....       | Chimie générale.                       |                               |                                           |
| A. MAILHE.....    | Etude des combustibles.                |                               |                                           |
| L. LUTAUD.....    | Géogr physique et géol. dynamique.     |                               |                                           |
| EUGÈNE BLOCH....  | Physique théorique et phys. céleste.   |                               |                                           |
| HENRI VILLAT....  | Mécanique des fluides et applications. |                               |                                           |
| Ch. JACOB.....    | Géologie.                              |                               |                                           |
| P. PASCAL.....    | Chimie appliquée.                      |                               |                                           |



|                 |                         |                  |                                          |
|-----------------|-------------------------|------------------|------------------------------------------|
| E. HÉROUARD..   | Zoologie.               | E. DARMOIS.....  | Physique.                                |
| E. PECHARD...   | Chimie (Ens. P. C. N.). | G. BRUHAT.....   | Physique.                                |
| V. AUGER.....   | Chimie analytique.      | H. MOUTON.....   | Chimie physique.                         |
| M. GUICHARD...  | Chimie minérale.        | L. JOLLAUD.....  | Paléontologie.                           |
| A. GUILLET..... | Physique.               | M. JAVILLIER.... | Chimie biologique.                       |
| C. MAUGUIN....  | Minéralogie.            | A. DUFOUR.....   | Physique (P. C. N.).                     |
| L. BLARINGHEM   | Botanique.              | F. PICARD.....   | Zoologie (Evolution des êtres organisés) |
| A. MICHEL-LÉVY  | Pétrographie.           | ROBERT-LÉVY....  | Zoologie.                                |
| A. DÈREIMS....  | Géologie.               | L. DUNOYER.....  | Optique appliquée.                       |
| R. DONGIER....  | Physique du globe.      | A. GUILLIERMOND  | Botanique (P. C. N.).                    |
| A. DENJOY.....  | Calcul diff. et int.    | A. DEBIERNE..... | Radioactivité.                           |
| H. BENARD.....  | Physique (P. C. N.).    |                  |                                          |

*Secrétaire*..... DANIEL TOMBECK.

A

Monsieur FERNAND BODROUX

Professeur de Chimie  
à la Faculté des Sciences de Poitiers.



# ACTION DU CYCLOHEXÈNE ET DE QUELQUES CARBURES QUI EN DÉRIVENT, EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM, SUR DIVERS COMPOSÉS ORGANIQUES

par M. DANIEL BODROUX

---

## INTRODUCTION

Pour fixer sur un noyau aromatique le radical cyclohexyle et les radicaux homologues, les propriétés condensantes de certains halogénures métalliques ont été mises à profit. Le premier M. Kursanoff <sup>(1)</sup>, en 1901, appliqua la méthode de Friedel et Crafts à quelques dérivés halogénés de la série cyclohexanique et il obtint :

le *phénylcyclohexane*, avec le chlorure de cyclohexyle et le benzène ;

les *méthylcyclohexylbenzènes méta et para* avec le chlorure de cyclohexyle et le toluène ;

le *méthyl 1 phényl 3 cyclohexane* avec le méthyl 1 chloro 3 cyclohexane et le benzène ;

le *diphényl 1.2 cyclohexane* avec le dichloro 1.2 cyclohexane et le benzène.

Plus récemment MM. Battegay et Kappeler <sup>(2)</sup> préparèrent

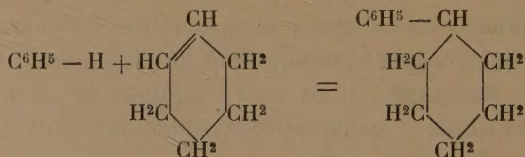
---

<sup>(1)</sup> Journ. Soc. Phys. Chim. R., t. XXXIII, p. 527 et t. XXXV, p. 1020 ; Lieb. Ann. Ch., t. CCCXVIII, p. 309.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. Chim. (4), t. XXXV, p. 992.

le *cyclohexyl 5 diméthyl 1,3 benzène* en faisant agir le chlorure de cyclohexyle sur le métaxylène en présence du chlorure ferrique et le *paracyclohexylphénol* fut obtenu par MM. Bartlett et Garland <sup>(1)</sup> en condensant le chlorure de cyclohexyle et le phénol en présence du chlorure de zinc. L'action du chlorure de cyclohexyle sur la résorcine, l'anisol, le phénétol, en présence du chlorure d'aluminium, fournit à ces derniers savants une *cyclohexylrésorcine* et des mélanges de *cyclohexylanisols* et de *cyclohexylphénétols*.

Ayant eu l'occasion de préparer le phénylcyclohexane, j'ai constaté qu'il est plus facile d'obtenir ce carbure en faisant agir sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, le cyclohexène plutôt que les dérivés monohalogénés du cyclohexane. L'addition du cyclohexène (réaction analogue à celle que M. Balsohn signala <sup>(2)</sup> autrefois pour l'éthylène) se produit avec les carbures aromatiques les plus divers et, dans le cas le plus simple, elle est exprimée par l'équation suivante :



J'ai étudié cette réaction d'addition et je l'ai utilisée pour la préparation d'un certain nombre de composés hydroaromatiques. Les premiers résultats de mon travail, en particulier la préparation du phénylcyclohexane ont été communiqués au Congrès des Sociétés Savantes qui s'est tenu à Poitiers, en avril 1926, et publiés dans les *Comptes Rendus* de ce Congrès <sup>(3)</sup>. Cette communication a été ignorée de MM. Berry et Reid qui dans une note récente <sup>(4)</sup> sur l'alcoylation du ben-

<sup>(1)</sup> *Am. Chem. Soc.*, t. XLIX, p. 2098.

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (1), t. XXXI, p. 539.

<sup>(3)</sup> *C. R. du Congrès des Soc. Sav.*, Poitiers, 1926, *Sciences*, p. 169.

<sup>(4)</sup> *Am. Chem. Soc.*, t. XLIX, p. 3142 (12-1927).

zène, du toluène et du naphtalène, signalent, sans indiquer les produits formés, que le cyclohexène réagit sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

Pour l'exposition de mes recherches, commencées en 1925 et effectuées à la Faculté des Sciences de Poitiers dans le laboratoire de M. le professeur Fernand Bodroux, je diviserai ce mémoire en six chapitres :

I. — *Condensation du cyclohexène et de carbures aromatiques de la série  $C^nH^{2n-6}$ .*

II. — *Condensation du cyclohexène et de carbures aromatiques de la série  $C^nH^{2n-4}$ .*

III. — *Condensation du cyclohexène avec le naphtalène et le tétrahydronaphtalène.*

IV. — *Action du brome en présence du bromure d'aluminium sur quelques carbures hydroaromatiques.*

V. — *Condensation du cyclohexène avec quelques composés phénoliques.*

VI. — *Action du méthyl 1 cyclohexène 3, du menthène et du phényl 1 cyclohexène 1, en présence du chlorure d'aluminium, sur quelques carbures aromatiques.*

---

## CHAPITRE I

### CONDENSATION DU CYCLOHEXÈNE ET DE CARBURES AROMATIQUES DE LA SÉRIE $C^nH^{2n-6}$

Je décrirai tout d'abord le mode opératoire auquel je me suis arrêté :

Dans un ballon bouché, auquel se trouve adapté un réfrigérant ascendant, je place 0 partie 5 de chlorure d'aluminium en poudre fine et, en excès (de 2 à 4 parties), la substance aromatique à transformer, employée seule ou en dissolution dans un poids égal de sulfure de carbone suivant le cas, puis, au moyen d'une ampoule à robinet dont la tige traverse le bouchon, j'introduis par petites portions, en agitant, 1 partie de cyclohexène. Lorsque le mélange contient une proportion suffisante du carbure non saturé la réaction s'amorce avec un dégagement de chaleur parfois suffisant pour déterminer l'ébullition du liquide et la formation d'une mousse abondante qui déborderait dans le réfrigérant si le ballon était trop petit. J'ajoute alors plus lentement le reste du cyclohexène et j'abandonne pendant trois heures à la température du Laboratoire le produit de l'opération (il est fortement coloré et se sépare presque toujours en deux couches) ; enfin, je le traite par l'acide chlorhydrique dilué pour détruire le chlorure d'aluminium.

Le liquide jaune ou brunâtre séparé par décantation de la solution aqueuse est lavé, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau : celle-ci entraîne le sulfure de carbone (s'il a été utilisé comme diluant), l'excès de la substance aromatique initiale et, dans quelques cas, plus ou moins facilement, le dérivé monocyclohexylarylé qui se trouve ainsi séparé des dérivés polysubstitués formés simultanément et qu'on extrait

ensuite du distillat. Lorsque le traitement à la vapeur ne permet pas cette séparation, on dissout le résidu dans une petite quantité de benzène : la solution décantée et desséchée sur du chlorure de calcium fondu ou du sulfate de sodium anhydre est distillée sous pression réduite, puis le produit principal de l'opération et les produits secondaires sont purifiés par les procédés habituels.

Le cyclohexène dont j'ai fait usage a été obtenu en déshydratant le cyclohexanol par la méthode de M. Senderens <sup>(1)</sup>. La préparation de ce corps, pour laquelle j'utilise comme catalyseur l'acide orthophosphorique, s'effectue rapidement de la manière suivante :

Dans un ballon surmonté d'une haute colonne Vigreux avec thermomètre, à laquelle se trouve adapté un réfrigérant descendant, je place 100 g. de cyclohexanol et 50 g. d'acide orthophosphorique cristallisé. Le mélange étant porté à l'ébullition ( $t = 160^{\circ}$ ) le cyclohexène et l'eau formés distillent et je maintiens dans le ballon le niveau du liquide constant en y faisant arriver du cyclohexanol en mince filet au moyen d'une ampoule à robinet dont la tige traverse le bouchon. Les produits de la distillation recueillis dans un décanteur se séparent en deux couches : l'inférieure aqueuse contient un peu de cyclohexanol. La couche supérieure est surtout formée de cyclohexène ; en la distillant on sépare le carbure et celui-ci, desséché sur du chlorure de calcium, s'obtient pur par une nouvelle rectification.

1 kg. de cyclohexanol fournit ainsi en deux heures et demie 800 g. environ de cyclohexène brut d'où l'on retire près de 700 g. de carbure bouillant sous la pression normale entre  $83^{\circ}$  et  $84^{\circ}$ . Une certaine quantité est encore obtenue en repassant dans le ballon chauffé le cyclohexanol résiduel.

Pour que la déshydratation s'effectue dans de bonnes con-

---

(1) *C. R.*, t. CLIV, p. 1168

ditions, il est indispensable que, dans le ballon, l'acide phosphorique se trouve dissous dans un excès de cyclohexanol. Quand le niveau du liquide baisse trop, celui-ci noircit et la réaction se fait mal : on la régularise en ajoutant une quantité suffisante de cyclohexanol et un peu d'eau.

L'étude du carbure obtenu a donné les résultats suivants :

$$d_{21} = 0,809 \qquad n_{21}^D = 1,445$$

d'où :

Réfraction moléculaire . . . . . 26,97

Valeur calculée pour  $C^6H^{10}$  avec une double liaison :

$$R. M. = 27,24.$$

*Densité de vapeur :*

|                                            |      |
|--------------------------------------------|------|
| Valeur trouvée . . . . .                   | 2,90 |
| Valeur calculée pour $C^6H^{10}$ . . . . . | 2,83 |

### *Cryoscopie dans le benzène.*

|                             | Trouvé | Calculé pour $C^6H^{10}$ |
|-----------------------------|--------|--------------------------|
| Poids moléculaire . . . . . | 82,2   | 82                       |

*Analyse :*

|            | o/o   |       |
|------------|-------|-------|
| C. . . . . | 87,42 | 87,80 |
| H. . . . . | 12,35 | 12,19 |

### **Cyclohexène et benzène.**

J'ai employé :

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Benzène. . . . .               | 400 g. |
| Cyclohexène . . . . .          | 120 g. |
| Chlorure d'aluminium . . . . . | 60 g.  |

J'ai obtenu :

|                                                                  |        |
|------------------------------------------------------------------|--------|
| Liquide entraîné par la vapeur<br>d'eau, benzène déduit. . . . . | 170 g. |
| Résidu . . . . .                                                 | 55 g.  |

La majeure partie du liquide entraîné distille entre  $238^{\circ}$  et  $240^{\circ}$  sous 743 mm. Le carbure ainsi isolé, liquide incolore à odeur aromatique, est le *cyclohexylbenzène* ou *phénylcyclohexane* :



*Cryoscopie dans le benzène.*

|                           | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}$ |
|---------------------------|--------|-------------------------------------------|
| Poids moléculaire : . . . | 151,4  | 160                                       |

*Analyse :*

|            | o/o   |    |
|------------|-------|----|
| C. . . . . | 90,14 | 90 |
| H. . . . . | 9,57  | 10 |

Ce carbure présente les constantes suivantes :

$$d_{16} = 0,947 \quad n_{16}^D = 1,528$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 52,07$$

Valeur calculée pour  $\text{C}^{12}\text{H}^{16}$  avec trois doubles liaisons :

$$\text{R.M.} = 51,81.$$

Le phénylcyclohexane dont M. Kursanoff a fait le premier la synthèse a été dans la suite obtenu plus ou moins facilement par diverses méthodes. Ainsi, MM. Sabatier et Murat l'ont préparé en soumettant le phénylcyclohexène à une hydrogénation rapide sur le nickel <sup>(1)</sup>.

La substance non entraînée par la vapeur d'eau est un liquide visqueux, coloré, passant en majeure partie sous 30 mm. entre  $200^{\circ}$  et  $300^{\circ}$ , sans qu'il soit possible d'en retirer par distillation un composé défini. A  $0^{\circ}$ , le liquide jaunâtre recueilli entre  $200^{\circ}$  et  $300^{\circ}$  a laissé déposer une petite quantité d'un corps solide (2 g. environ) qui a cristal-

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. Chim. (4), t. XI, p. 564.

lisé dans un mélange de 2 parties d'alcool et de 1 partie de benzène en lamelles nacrées fusibles à 169°-170°.

Ce carbure n'est pas un dicyclohexylbenzène,  $C^{18}H^{26}$  : il répond à la formule brute  $C^{18}H^{20}$

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                      | Trouvé | Calculé pour<br>$C^{18}H^{20}$ | Calculé pour<br>$C^{18}H^{26}$ |
|----------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------|
| Poids moléculaire. . | 231,9  | 236                            | 242                            |

*Analyse :*

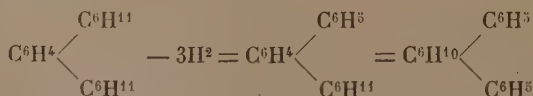
| o/o      | I     | II    |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| C. . . . | 91,81 | 91,78 | 91,52 | 89,25 |
| H. . . . | 8,71  | 8,67  | 8,48  | 10,75 |

Quelle est la constitution de ce carbure ? Est-ce un cyclohexylbiphényle :



résultant de la déshydrogénation partielle d'un dicyclohexylbenzène formé tout d'abord ? Il ne le semble pas, car j'ai obtenu à partir du biphenyle, comme je l'expose dans ce mémoire, deux carbures répondant à cette formule, l'un liquide, l'autre solide et fusible à 75°-76°.

Dans l'action du chlorure de cyclohexyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, M. Kursanoff <sup>(1)</sup> a extrait de la portion passant entre 200° et 315° sous 20 mm. un composé solide fondant à 169°-170°, qu'il a reconnu être le *diphényl 1.2 cyclohexane*. C'est vraisemblablement ce carbure que j'ai isolé, celui-ci résultant de l'isomérisation d'un cyclohexylbiphényle formé aux dépens d'un dicyclohexylbenzène :



(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. CCCXVIII, p. 316.

Le cyclohexène et le chlorure de cyclohexyle en agissant sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium donnent donc les mêmes produits de condensation. Or, il est plus facile et moins coûteux de préparer le cyclohexène que le chlorure de cyclohexyle dont la formation à partir du cyclohexanol est accompagnée d'une déshydratation partielle de cet alcool; d'autre part, la réaction avec le cyclène est plus rapide et sans dégagement gazeux. Comme ce dernier fournit le cyclohexylbenzène avec un bon rendement (brut, 70 o/o) il devient possible de préparer en grande quantité cet hydrocarbure qui, n'étant plus un produit rare, pourra être utilisé pour effectuer un grand nombre de synthèses.

### Cyclohexène et toluène.

J'ai employé :

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Toluène. . . . .               | 450 g. |
| Cyclohexène . . . . .          | 120 g. |
| Chlorure d'aluminium . . . . . | 60 g.  |

J'ai obtenu :

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Produit entraîné par la vapeur  |        |
| d'eau, toluène déduit . . . . . | 160 g. |
| Résidu . . . . .                | 65 g.  |

Le produit entraîné distille en presque totalité entre 252° et 265° sous 758 mm. Une seconde rectification a fourni 105 g. d'un liquide incolore à odeur aromatique passant entre 255° et 261°, et possédant la composition d'un *cyclohexyltoluène* :



### Cryoscopie dans le benzène.

|                             | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{18}$ |
|-----------------------------|--------|-------------------------------------------|
| Poids moléculaire . . . . . | 163,9  | 174                                       |

*Analyse :*

|    | o/o | I     | II    |       |
|----|-----|-------|-------|-------|
| C. | .   | 90,08 | 89,80 | 89,65 |
| H. | .   | 10,18 | 10,41 | 10,35 |

Ce carbure présente les constantes suivantes :

$$d_{16} = 0,938 \qquad n_{16}^D = 1,527$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 57,07$$

Valeur calculée pour  $C^{13}H^{18}$  avec trois doubles liaisons :

$$R. M. = 56,43.$$

Le carbure ainsi préparé (rendement brut 62 o/o) est vraisemblablement un mélange d'isomères, car dans l'action du chlorure de cyclohexyle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, il se forme simultanément les cyclohexyltoluènes ortho et para <sup>(1)</sup>.

La portion non entraînée par la vapeur d'eau était un liquide épais, fortement coloré, distillant presque totalement entre 200° et 360° sous 50 mm. Il n'a pas été possible d'en extraire un composé défini.

### Cyclohexène et paraxylène.

J'ai employé :

|                      |   |   |   |   |   |        |
|----------------------|---|---|---|---|---|--------|
| Paraxylène.          | . | . | . | . | . | 200 g. |
| Cyclohexène          | . | . | . | . | . | 60 g.  |
| Chlorure d'aluminium | . | . | . | . | . | 30 g.  |

J'ai obtenu :

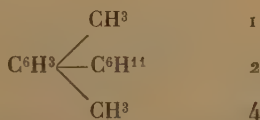
|                                |   |       |
|--------------------------------|---|-------|
| Liquide entraîné par la vapeur |   |       |
| d'eau, xylène déduit           | . | 71 g. |
| Résidu                         | . | 38 g. |

---

(<sup>1</sup>) M. KURSANOFF, *Journ. Sec. Ph. et Chim. R.*, t. XXXV, p. 1020.

La portion entraînée par la vapeur d'eau a fourni 46 g. d'un liquide incolore, à odeur aromatique, distillant entre 261° et 263° sous 759 mm.

Le carbure ainsi obtenu avec un rendement de 33 o/o est le *cyclohexyl 2 diméthyl 1.4 benzène* :



*Cryoscopie dans l'acide acétique.*

|                         | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}$ |
|-------------------------|--------|-------------------------------------------|
| Poids moléculaire . . . | 187,8  | 188                                       |

*Analyse :*

|             | o/o | I     | II    |       |
|-------------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . . . |     | 89,35 | 89,44 | 89,36 |
| H . . . . . |     | 10,56 | 10,79 | 10,63 |

Ce carbure présente les constantes suivantes :

$$d_{18} = 0,936 \qquad n_{18}^D = 1,529$$

d'où :

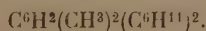
$$\text{Réfraction moléculaire. . . . . } 61,94$$

Valeur pour  $\text{C}^{14}\text{H}^{20}$  avec trois doubles liaisons :

$$\text{R. M.} = 61,05.$$

Le produit non entraîné par la vapeur d'eau est devenu pâteux par refroidissement. En l'étalant sur une plaque de plâtre le liquide a été absorbé et il est resté 6 g. environ d'un composé solide blanc qui, dissous à chaud dans un mélange à volumes égaux de benzène et d'alcool a cristallisé en fines aiguilles fusibles à 156°-157°.

Ce corps est un *dicyclohexyl diméthyl 1.4 benzène* :



*Cryoscopie dans le bromure d'éthylène.*

|                         | Trouvé | Calculé pour $C^{20}H^{20}$ |
|-------------------------|--------|-----------------------------|
| Poids moléculaire . . . | 279    | 270                         |

*Analyse :*

|             | o/o | I     | II    |       |
|-------------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . . . |     | 89,27 | 89,15 | 88,88 |
| H . . . . . |     | 11,59 | 11,04 | 11,11 |

**Cyclohexène et métaxylène.****J'ai employé :**

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Métaxylène . . . . .           | 400 g. |
| Cyclohexène . . . . .          | 120 g. |
| Chlorure d'aluminium . . . . . | 60 g.  |

**J'ai obtenu :**

|                                                                  |        |
|------------------------------------------------------------------|--------|
| Liquide entraîné par la vapeur<br>d'eau, xylène déduit . . . . . | 201 g. |
| Résidu . . . . .                                                 | 30 g.  |

La portion entraînée par la vapeur d'eau a fourni 155 g. d'un liquide incolore, à odeur aromatique, distillant entre 266° et 268° sous 763 mm.

Celui-ci possède la composition d'un *cyclohexylmétaxylène* (rendement 56 o/o).

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                            | Trouvé | Calculé pour $C^{14}H^{20}$ |
|----------------------------|--------|-----------------------------|
| Poids moléculaire. . . . . | 180,1  | 188                         |

*Analyse :*

|             | o/o | I     | II    |       |
|-------------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . . . |     | 89,36 | 89,58 | 89,36 |
| H . . . . . |     | 10,42 | 10,70 | 10,63 |

Ce carbure présente les constantes suivantes :

$$d_{18} = 0,931 \qquad n_{18}^D = 1,525$$

d'où :

Réfraction moléculaire . . . . . 61,83

Valeur calculée pour  $C^{14}H^{20}$  avec trois doubles liaisons :

R. M. = 61,05.

MM. Battégay et Kappeler<sup>(1)</sup> ont préparé le métacyclohexylmétaxylène par l'action du bromure de cyclohexyle sur le métaxylène en présence du chlorure ferrique. Le carbure, par nitration a fourni à ces savants le *trinitro 2.4.6. cyclohexyl.5 diméthyl.1.3. benzène* fusible à 117°-118°.

Le même procédé de nitration a été appliqué au carbure que j'ai obtenu : 5 g. de ce composé ont été introduits goutte à goutte dans un mélange de 15 g. d'acide nitrique à 94 o/o et de 30 g. d'oléum à 15 o/o, refroidi à 0° et bien agité. Cette agitation a été maintenue six heures à la température ordinaire et une heure à 70°. Le mélange ayant été versé sur de la glace pilée, le dérivé nitré s'est séparé sous la forme d'une bouillie cristalline qui s'est bientôt prise en masse. Le solide formé après lavage avec une solution de carbonate de soude, puis à l'eau, a été purifié par cristallisation dans l'alcool. Il a été finalement obtenu en petits prismes incolores fusibles à 117°-118°.

Ce corps est le *trinitro 2.4.6. cyclohexyl 5 diméthyl.1.3. benzène*.

Analyse :

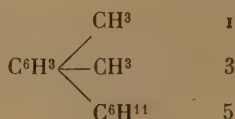
| o/o       | Trouvé |       | Calculé |
|-----------|--------|-------|---------|
|           | I      | II    |         |
| C . . . . | 52,08  | »     | 52      |
| H . . . . | 5,43   | »     | 5,3     |
| N . . . . | »      | 13,38 | 13      |

Le carbure que j'ai obtenu est donc, comme celui de

---

(1) Bull. Soc. Chim. (4), t. XXXV, p. 992.

MM. Battegay et Kappeler, le *cyclohexyl 5 diméthyl 1.3 benzène* :



La substance non entraînée par la vapeur d'eau était un liquide épais fortement coloré distillant en presque totalité entre 200° et 360° sous 45 mm. ; il ne m'a pas été possible d'en extraire un composé défini.

### Cyclohexène et mésitylène.

J'ai employé :

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Mésitylène . . . . .           | 250 g. |
| Sulfure de carbone . . . . .   | 250 g. |
| Cyclohexène . . . . .          | 50 g.  |
| Chlorure d'aluminium . . . . . | 25 g.  |

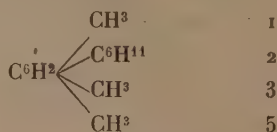
L'action du cyclohexène a été peu énergique et une partie de celui-ci a été récupérée. Le produit de l'opération, après élimination du solvant et du mésitylène en excès pesait 82 g. ; en le distillant sous 70 mm. j'ai recueilli :

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| Au-dessous de 182° . . . . . | 12 g. |
| De 182° à 188° . . . . .     | 35 g. |
| De 188° à 250° . . . . .     | 15 g. |

le résidu était goudronneux.

La fraction du distillat la plus importante rectifiée sous 740 mm. a passé en majeure partie (26 g.) entre 283° et 284°5.

Le carbure ainsi isolé (rendement 21 o/o), liquide incolore jaunissant très rapidement, est d'après son mode de formation le *cyclohexyl 2 triméthyl 1.3.5. benzène* :



*Cryoscopie dans le benzène.*

|                       |     |        |                                              |
|-----------------------|-----|--------|----------------------------------------------|
|                       |     | Trouvé | Calculé pour C <sup>15</sup> H <sup>22</sup> |
| Poids moléculaire . . |     | 196,9  | 202                                          |
| <i>Analyse :</i>      |     |        |                                              |
|                       | o/o | I      | II                                           |
| C . . . .             |     | 88,55  | 89,14                                        |
| H . . . .             |     | 11,07  | 11,03                                        |
|                       |     |        | 89,10                                        |
|                       |     |        | 10,89                                        |

Il présente les constantes suivantes :

$$d_4 = 0,946 \quad n_D^{20} = 1,535$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} . . . . . 66,33$$

Valeur calculée pour C<sup>15</sup>H<sup>22</sup> avec trois doubles liaisons :

$$\text{R. M.} = 65,67.$$

*Cyclohexène et cymène.*

J'ai employé :

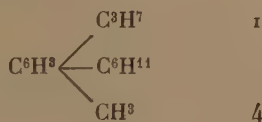
|                                      |          |
|--------------------------------------|----------|
| Paraméthylisopropylbenzène . . . . . | 135 g.   |
| Sulfure de carbone . . . . .         | 135 g.   |
| Cyclohexène . . . . .                | 21 g.    |
| Chlorure d'aluminium . . . . .       | 10 g. 5. |

L'opération a fourni 47 g. de produit brut :

41 g. ont distillé sous 20 mm. entre 155° et 190°.

Une nouvelle rectification sous 22 mm. a donné 25 g. 5 d'un liquide incolore, à odeur aromatique, passant entre 164° et 171°.

Ce liquide qui, sous 739 mm., distille en presque totalité entre 279° et 285° possède la composition d'un *cyclohexyl-méthylisopropylbenzène* :



il est vraisemblablement constitué par le mélange des deux isomères possibles (rendement : 46 o/o).

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé | Calculé pour $C^{16}H^{24}$ |
|-----------------------|--------|-----------------------------|
| Poids moléculaire . . | 201,9  | 216                         |

*Analyse :*

|           | o/o | I     | II    |       |
|-----------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . . |     | 88,83 | 89,36 | 88,88 |
| H . . . . |     | 11,28 | 11,21 | 11,11 |

Ce carbure présente les constantes suivantes :

$$d_{24} = 0,916 \quad n_{24}^D = 1,517$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 71,34$$

Valeur calculée pour  $C^{16}H^{24}$  avec trois doubles liaisons :

$$R. M. = 70,28.$$

Les résidus de la première rectification, provenant de trois opérations pesaient ensemble 18 g. : sous 22 mm., ils ont fourni 9 g. d'un liquide incolore distillant entre  $210^0$  et  $220^0$ , dont la composition correspond à la formule brute  $C^{19}H^{28}$ .

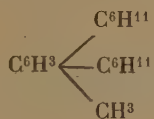
*Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé |     | Calculé pour $C^{19}H^{28}$ |
|-----------------------|--------|-----|-----------------------------|
|                       | I      | II  |                             |
| Poids moléculaire . . | 247    | 244 | 256                         |

*Analyse :*

|           | o/o |       |       |
|-----------|-----|-------|-------|
| C . . . . |     | 89,32 | 89,06 |
| H . . . . |     | 10,96 | 10,94 |

Etant donné l'intervalle des températures dans lequel il a distillé, ce produit est un mélange et il a vraisemblablement la constitution suivante :



les *méthyldicyclohexylbenzènes* résultant de l'enlèvement de la chaîne isopropylique, par le chlorure d'aluminium, à des *dicyclohexylcymènes* formés dans la réaction.

## CHAPITRE II

### CONDENSATION DU CYCLOHEXÈNE ET DE CARBURES DE LA SÉRIE $C^nH^{2n-14}$

#### Cyclohexène et biphényle.

J'ai employé :

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Biphényle . . . . .            | 116 g. |
| Sulfure de carbone . . . . .   | 116 g. |
| Cyclohexène . . . . .          | 30 g.  |
| Chlorure d'aluminium . . . . . | 15 g.  |

L'opération a fourni 59 g. de produit : 5 g. de celui-ci n'ont pas passé à 360°, sous 30 mm. et j'ai recueilli entre 200° et 260°, 47 g. d'un liquide qui sous 27 mm., s'est fractionné ainsi :

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| De 200° à 238°. . . . . | 5 g.  |
| De 238° à 240°. . . . . | 34 g. |
| De 240° à 255°. . . . . | 6 g.  |

Au sein de la fraction la plus abondante, il s'est lentement déposé des prismes incolores, fondant vers 75°. Une petite quantité de ce corps qui est un *cyclohexylobiphényle* :



a été fournie par les deux autres fractions. Dissous dans l'alcool bouillant, il a cristallisé par refroidissement en fines aiguilles blanches fusibles à 75°-76°.

#### *Cryoscopie dans le benzène.*

|                         | Trouvé | Calculé pour $C^{18}H^{20}$ |
|-------------------------|--------|-----------------------------|
| Poids moléculaire . . . | 226,4  | 236                         |

*Analyse :*

|           | o/o | I     | II    | Calculé |
|-----------|-----|-------|-------|---------|
| C . . . . |     | 91,48 | 91,54 | 91,52   |
| H . . . . |     | 8,63  | 8,56  | 8,48    |

Le liquide au sein duquel le composé précédent a cristallisé possède également la composition d'un *cyclohexylbiphényle*.

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé | Calculé pour $C^{18}H^{20}$ |
|-----------------------|--------|-----------------------------|
| Poids moléculaire . . | 225,8  | 236                         |

*Analyse :*

|          | o/o | I     | II    |       |
|----------|-----|-------|-------|-------|
| C. . . . |     | 91,88 | 91,38 | 91,52 |
| H. . . . |     | 8,56  | 8,58  | 8,48  |

Dans l'action du cyclohexène sur le biphényle en présence du chlorure d'aluminium, il se forme donc simultanément deux cyclohexylbiphényles (<sup>1</sup>), l'un solide, l'autre liquide ; mais le produit liquide que j'ai obtenu et qui présente les constantes suivantes :

$$d_{27} = 1,017 \quad n_{27}^D = 1,5915$$

$$d_{14} = 1,028 \quad n_{14}^D = 1,598$$

d'où :

|                                                       |       |
|-------------------------------------------------------|-------|
| Réfraction moléculaire à 27° . . .                    | 78,47 |
| Réfraction moléculaire à 14° . . .                    | 78,34 |
| Valeur moyenne de la réfraction moléculaire . . . . . | 78,40 |

Valeur calculée pour  $C^{18}H^{20}$  avec six doubles liaisons :

$$R. M. = 75,92$$

---

(<sup>1</sup>) Rendement brut : 54 o/o.

n'est pas pur. C'est un mélange d'où, par refroidissement à 0°, on peut faire cristalliser partiellement l'isomère solide qui est l'un de ses constituants.

Les 5 g. de substance gommeuse, résidu de la première distillation, se sont lentement pris en masse. Après essorage sur une plaque de plâtre j'ai obtenu 1 g. environ d'un composé solide, cristallisant dans un mélange de 2 parties d'alcool et de 1 partie de benzène en grandes lamelles blanches fusibles à 205°-206°.

D'après sa composition il semble que ce corps soit un *dicyclohexylbiphényle*  $C^{24}H^{30}$ .

*Analyse :*

| o/o      | Trouvé | Calculé pour un                             |                                              |
|----------|--------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|
|          |        | dicyclohexyl<br>biphényle<br>$C^{24}H^{30}$ | tricyclohexyl<br>biphényle<br>$C^{30}H^{40}$ |
| C. . . . | 90,53  | 90,56                                       | 90                                           |
| H. . . . | 9,68   | 9,43                                        | 10                                           |

**Cyclohexène et diphénylméthane.**

J'ai employé :

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| Diphénylméthane. . . . .       | 200 g.  |
| Sulfure de carbone . . . . .   | 200 g.  |
| Cyclohexène . . . . .          | 41 g.   |
| Chlorure d'aluminium . . . . . | 20 g. 5 |

L'opération a fourni 106 g. de produit brut ; par distillation sous 28 mm., celui-ci a donné :

|                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| De 240° à 260° . . . . . | 41 g. de liquide |
| De 260° à 300° . . . . . | 16 g. de liquide |

le résidu était un goudron noir, d'où il n'a pas été possible d'extraire un composé défini.

En rectifiant sous 35 mm. la portion la plus abondante, j'ai obtenu 34 g. d'un liquide incolore, faiblement odorant, distillant entre 252° et 257°.

Ce liquide <sup>(1)</sup> possède la composition d'un *cyclohexyldi-phénylméthane* :



*Cryoscopie dans le benzène.*

|                          | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{19}\text{H}^{22}$ |
|--------------------------|--------|-------------------------------------------|
| Poids moléculaire. . . . | 241,7  | 250                                       |

*Analyse :*

| o/o      | I     | II    |      |
|----------|-------|-------|------|
| C. . . . | 90,71 | 91,08 | 91,2 |
| H. . . . | 8,46  | 8,12  | 8,8  |

Il présente les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} d_{20} &= 1,005 & n_{20}^D &= 1,571 \\ d_8 &= 1,029 & n_8^D &= 1,587 \end{aligned}$$

d'où :

|                                                          |       |
|----------------------------------------------------------|-------|
| Réfraction moléculaire à 20° . . .                       | 81,73 |
| Réfraction moléculaire à 8° . . .                        | 81,65 |
| Valeur moyenne de la réfraction<br>moléculaire . . . . . | 81,69 |

Valeur calculée pour  $\text{C}^{19}\text{H}^{22}$  avec six doubles liaisons :

$$\text{R. M.} = 80,54.$$

La fraction recueillie entre 260° et 300°, sous 28 mm., a laissé déposer par refroidissement 3 g. environ d'un composé solide cristallisant dans l'alcool en lamelles blanches fusibles à 85°.

Ce corps, le *parabenzylidiphényle* :



(<sup>1</sup>) Rendement : 27 o/o.

est le résultat d'une action déshydrogénante exercée par le chlorure d'aluminium sur le *paracyclohexyldiphénylméthane* formé au cours de la réaction.

### *Cryoscopie dans le benzène.*

|                         | Trouvé |       | Calculé pour<br>$C^{10}H^{16}$ |
|-------------------------|--------|-------|--------------------------------|
|                         | I      | II    |                                |
| Poids moléculaire . . . | 242    | 243,8 | 244                            |

#### *Analyse :*

|             | o/o | I     | II    |       |
|-------------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . . . |     | 93,02 | 92,95 | 93,44 |
| H . . . . . |     | 7,20  | 7,18  | 6,56  |

Le parabenzylidiphényle que M. Goldschmidt<sup>(1)</sup> a préparé par l'action du chlorure de benzyle sur le biphényle en présence de poudre de zinc, a été décrit par ce savant comme fondant à 85° et bouillant à 285°-286° sous 100 mm.

### *Cyclohexène et dibenzyle.*

J'ai employé :

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Dibenzyle . . . . .            | 125 g. |
| Sulfure de carbone . . . . .   | 125 g. |
| Cyclohexène . . . . .          | 32 g.  |
| Chlorure d'aluminium . . . . . | 16 g.  |

L'opération a fourni 82 g. de produit brut : en le distillant sous 30 mm., j'ai obtenu :

|                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| De 230° à 300° . . . . . | 54 g. de liquide |
| De 300° à 360° . . . . . | 10 g. de liquide |

le résidu était goudronneux.

La portion principale rectifiée sous 25 mm. a fourni :

---

(<sup>1</sup>) *Monat. für. Chem.*, t. II, p. 433.

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Entre 240° et 244° . . . . . | 31 g.  |
| Entre 244° et 280° . . . . . | 8 g. 5 |

La première fraction (1) a laissé déposer par refroidissement des prismes incolores fusibles vers 68°. La deuxième fraction a aussi fourni une petite quantité de ce solide (poids total recueilli : 6 g.) qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles blanches fusibles à 68°-69°.

Le composé ainsi isolé est un *cyclohexyldibenzyle* :



*Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{24}$ |
|-----------------------|--------|-------------------------------------------|
| Poids moléculaire . . | 250,3  | 264                                       |

*Analyse :*

|             | o/o | I     | II    |       |
|-------------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . . . |     | 90,31 | 90,72 | 90,90 |
| H . . . . . |     | 9,41  | 9,25  | 9,09  |

Le liquide distillant entre 240° et 244° sous 25 mm., après avoir été séparé par filtration des cristaux formés dans son sein, a lui aussi la composition d'un *cyclohexyldibenzyle*.

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{24}$ |
|-----------------------|--------|-------------------------------------------|
| Poids moléculaire . . | 250,1  | 264                                       |

*Analyse :*

|             | o/o | I     | II    |       |
|-------------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . . . |     | 91,17 | 90,88 | 90,90 |
| H . . . . . |     | 9,10  | 9,17  | 9,09  |

---

(1) Rendement brut en cyclohexyldibenzyles : 31 o/o.

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{19} = 0,994 \qquad n_{19}^D = 1,564$$

$$d_{24} = 0,992 \qquad n_{24}^D = 1,561$$

d'où :

|                                                       |       |
|-------------------------------------------------------|-------|
| Réfraction moléculaire à 19° . . .                    | 86,37 |
| Réfraction moléculaire à 24° . . .                    | 86,18 |
| Valeur moyenne de la réfraction moléculaire . . . . . | 86,27 |

Valeur calculée pour  $C^{20}H^{24}$  avec six doubles liaisons :

$$R. M. = 85,15.$$

Dans l'action du cyclohexène sur le dibenzyle en présence du chlorure d'aluminium, il se forme donc deux carbures de formule  $C^{20}H^{24}$ , l'un cristallisé, l'autre liquide; mais le produit liquide que j'ai décrit ci-dessus est un mélange des deux isomères, car à 0°, il se solidifie partiellement.

#### Remarque au sujet des réfractions moléculaires.

Si nous rapprochons les valeurs trouvées pour les réfractions moléculaires des trois carbures liquides étudiés dans ce chapitre, des valeurs calculées en adoptant pour C, H et la liaison éthylénique les nombres donnés par M. Eisenlohr nous avons le tableau suivant :

|                                               | Valeur<br>trouvée | Valeur<br>théorique | Exalta-<br>tion |
|-----------------------------------------------|-------------------|---------------------|-----------------|
| $C^6H^5 - C^6H^4 - C^6H^{11}$ . . . . .       | 78,40             | 75,92               | + 2,48          |
| $C^6H^5 - CH^2 - C^6H^4 - C^6H^{11}$ . . .    | 81,69             | 80,54               | + 1,15          |
| $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^4 - C^6H^{11}$ . | 86,27             | 85,15               | + 1,12          |

L'exaltation présentée par le premier carbure est notablement plus élevée que celle de ses deux homologues supérieurs.

M. Von Steiger <sup>(1)</sup> a trouvé comme valeur de la réfraction moléculaire du biphényle à 77°1 :

$$52,38$$

La réfraction moléculaire théorique de cette substance étant :

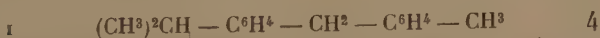
$$50,41.$$

L'exaltation est :

$$+ 1,97.$$

Le remplacement dans le biphényle d'un H par le radical cyclohexyle a donc pour effet d'augmenter de une demie unité environ la valeur de l'exaltation.

Les exaltations présentées par le cyclohexyldiphénylméthane et le cyclohexyldibenzyle ont des valeurs très voisines : l'interposition entre deux noyaux benzéniques de groupements (CH<sup>2</sup>), a pour effet, dans le cas actuel, de diminuer la valeur de l'exaltation. En ce qui concerne les dérivés du diphénylméthane, je ferai remarquer que le nombre des substitutions semble influencer sur la réfraction moléculaire car le *cumyltoluène*.



dérivé bisubstitué, présente d'après M. Bert <sup>(2)</sup> une exaltation de :

$$+ 1,80$$

alors que pour le cyclohexyldiphénylméthane, dérivé monosubstitué, la valeur de l'exaltation est seulement

$$+ 1,15.$$

<sup>(1)</sup> *D. Ch. G.* (1922), t. LV, p. 1969.

<sup>(2)</sup> *Thèse* (Lyon, 1925), p. 49.

## CHAPITRE III

### CONDENSATION DU CYCLOHEXÈNE AVEC LE NAPHTALÈNE ET LE TÉTRAHYDRONAPHTALÈNE

#### Cyclohexène et naphthalène.

Au mélange de :

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Naphtalène . . . . .           | 400 g. |
| Sulfure de carbone . . . . .   | 400 g. |
| Chlorure d'aluminium . . . . . | 41 g.  |

j'ai ajouté par petites portions, en agitant 82 g. de cyclohexène. A mesure que ce carbure était introduit dans le ballon, le naphthalène se dissolvait et la liqueur a pris une coloration noire : la quantité de chaleur dégagée par la réaction n'a pas été suffisante pour porter le sulfure de carbone à l'ébullition. Après trois heures de repos à la température ambiante, j'ai traité le mélange par l'acide chlorhydrique dilué, puis j'ai chauffé la solution sulfocarbonique dans un courant de vapeur d'eau qui a entraîné le sulfure de carbone et l'excès de naphthalène.

Le produit de l'opération, liquide visqueux noir, a été rassemblé avec une petite quantité de benzène. Le solvant ayant été éliminé par distillation à la pression atmosphérique, le résidu pesant environ 200 g. a été rectifié sous pression réduite.

Cette distillation s'effectue avec difficulté car la substance mousse abondamment et déborde parfois du ballon qui la contient : sous 20 mm. il en passe environ les deux cinquièmes entre 200° et 260°, le résidu étant goudronneux.

Il est préférable de distiller à la pression ordinaire : sous

747 mm. j'ai recueilli, entre  $340^{\circ}$  et  $360^{\circ}$ , 60 g. de produit et, par une seconde rectification, 40 g. entre  $341^{\circ}$  et  $347^{\circ}$ .

Celui-ci <sup>(1)</sup>, liquide jaune, d'odeur faible, possède la composition d'un cyclohexylnaphtalène :



*Cryoscopie dans le benzène.*

|                         | Trouvé | Calculé pour<br>$\text{C}^{10}\text{H}^{18}$ |
|-------------------------|--------|----------------------------------------------|
| Poids moléculaire . . . | 206    | 210                                          |

*Analyse :*

|            | o/o | I     | II    |       |
|------------|-----|-------|-------|-------|
| C. . . . . |     | 90,91 | 91,23 | 91,42 |
| H. . . . . |     | 8,71  | 8,64  | 8,57  |

Ce liquide dont les constantes sont :

$$d_{17} = 1,025 \quad n_{17}^D = 1,603$$

$$d_{20} = 1,021 \quad n_{20}^D = 1,597$$

d'où :

|                                                                                           |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Réfraction moléculaire à $17^{\circ}$ . . . . .                                           | 70,43 |
| Réfraction moléculaire à $20^{\circ}$ . . . . .                                           | 70,16 |
| Valeur moyenne de la réfraction<br>moléculaire . . . . .                                  | 70,29 |
| Valeur calculée pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}$ avec cinq<br>doubles liaisons . . . . . |       |

$$\text{R. M.} = 67,15$$

est un mélange, car refroidi à  $0^{\circ}$  il se solidifie partiellement. Le solide ainsi formé dont j'ai recueilli quelques grammes par filtration à la trompe était cristallisé en petits prismes fusibles à  $30^{\circ}$  et avait la composition d'un *cyclohexylnaphtalène*.

---

<sup>(1)</sup> Rendement : 19 o/o.

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé | Calculé pour<br>$C^{16}H^{18}$ |
|-----------------------|--------|--------------------------------|
| Poids moléculaire . . | 207,6  | 210                            |

*Analyse :*

|            | o/o   |       |
|------------|-------|-------|
| C. . . . . | 91,64 | 91,42 |
| H. . . . . | 8,71  | 8,57  |

Il se produit donc simultanément, deux cyclohexylnaphtalènes, l'un liquide, l'autre solide. On obtient dans de meilleures conditions l'isomère solide en opérant de la façon suivante :

Un mélange de 200 g. de naphtalène et de 41 g. de cyclohexène est chauffé au bain-marie jusqu'à liquéfaction, puis on y ajoute par petites portions, en agitant, 20 g. 5 de chlorure d'aluminium pulvérisé. Il y a un fort échauffement du liquide qui brunit, avec sublimation d'un peu de naphtalène. Après 15 heures de repos à la température ambiante, la masse qui s'est solidifiée est en majeure partie dissoute dans le sulfure de carbone ; on traite ensuite par l'acide chlorhydrique dilué, puis on chauffe la solution sulfocarbonique dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne le solvant et l'excès de naphtalène.

Il reste un liquide très visqueux, qu'on dissout dans le benzène. La solution, après avoir été desséchée sur du chlorure de calcium fondu, est ensuite distillée à la pression atmosphérique.

Sous 768 mm., après avoir éliminé le benzène, j'ai obtenu les quantités de produit suivantes :

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| Au-dessous de 332° . . . . | 3 g. 5  |
| De 332° à 342° . . . .     | 14 g. 5 |
| De 342° à 348° . . . .     | 35 g.   |
| De 348° à 380° . . . .     | 28 g.   |
| Résidu goudronneux . . . . | 23 g.   |

Par refroidissement les fractions 332°-342° et 342°-348° se sont prises en masse : par filtration à la trompe j'ai séparé le solide cristallin du liquide qui l'imprégnait et je l'ai essoré sur une plaque de plâtre. Ce composé <sup>(1)</sup> (poids brut : 31 g.) est soluble dans un grand nombre de liquides organiques qui l'abandonnent par refroidissement ou évaporation sous la forme d'une huile jaune, se solidifiant lentement. En le dissolvant à chaud dans l'alcool méthylique et en laissant le liquide s'évaporer partiellement, le cyclohexylnaphtalène se dépose en lamelles blanches fusibles à 31°.

*Cryoscopie dans le bromure d'éthylène.*

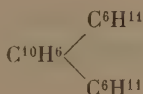
|                         | Trouvé | Calculé<br>pour C <sup>18</sup> H <sup>18</sup> |
|-------------------------|--------|-------------------------------------------------|
| Poids moléculaire . . . | 213,8  | 210                                             |

*Analyse :*

|         | 0/0 | I     | II    |       |
|---------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . | —   | 91,77 | 91,52 | 91,42 |
| H . . . | —   | 8,93  | 8,70  | 8,57  |

Ce cyclohexylnaphtalène fournit un dérivé picrique cristallisant dans l'alcool en fines aiguilles jaunes fusibles à 100°-101°.

La fraction recueillie entre 348° et 380° était un liquide épais, au sein duquel des cristaux se sont formés lentement. Ceux-ci recueillis et séchés (poids brut, 2 grammes environ) ont été dissous à chaud dans l'alcool; par refroidissement ce corps qui est un *dicyclohexylnaphtalène* :



s'est déposé en lamelles blanches fusibles à 151°-152°.

---

<sup>(1)</sup> Rendement : 29,5 o/o.

*Analyse :*

|    | o/o   | I     | II    | Calculé<br>pour $C^{22}H^{28}$ |
|----|-------|-------|-------|--------------------------------|
| C. | . . . | 90,35 | 89,90 | 90,41                          |
| H. | . . . | 9,78  | 9,60  | 9,59                           |

Théoriquement il existe deux cyclohexylnaphtalènes. Or, dans les expériences précédemment décrites, j'ai obtenu deux composés répondant à la formule :

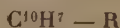


l'un solide, l'autre liquide, ce dernier étant un mélange dont l'un des constituants est l'isomère solide.

Pour déterminer la nature du carbure fondant à  $31^{\circ}$  j'ai voulu le comparer à l' $\alpha$  cyclohexylnaphtalène préparé synthétiquement. Malheureusement je n'ai pu obtenir ce corps, l'action du bromure de cyclohexyle et du bromure d' $\alpha$  naphthyle en proportions moléculaires, sur le sodium en présence d'éther anhydre fournissant seulement un goudron, du naphtalène et du dicyclohexyle.

J'ai alors essayé d'oxyder le cyclohexylnaphtalène solide. La destruction de la chaîne cyclanique et son remplacement par un carboxyle devait conduire à un acide naphtoïque. Or les acides naphtoïques sont connus depuis longtemps : l'isomère  $\alpha$  fond à  $160^{\circ}$ , l'isomère  $\beta$  à  $182^{\circ}$ . L'obtention de l'un de ces acides aurait permis de fixer la formule du carbure.

En employant comme agent d'oxydation l'acide nitrique étendu et bouillant M. Roux a pu établir la constitution des carbures :



qui prennent naissance dans l'action des éthers simples de la série aliphatique sur le naphtalène en présence du chlorure d'aluminium (<sup>1</sup>).

Je n'ai pas obtenu le résultat espéré en suivant la techni-

---

(<sup>1</sup>) *Ann. Chim. phys.*, 6<sup>e</sup> série, t. XII, p. 304.

que indiquée par ce savant, même en prolongeant pendant plusieurs mois l'action de l'acide nitrique dilué bouillant sur le cyclohexylnaphtalène. Celui-ci se nitre avec formation de produits goudronneux; dans les divers essais que j'ai effectués, je n'ai toujours obtenu qu'une quantité infime d'un acide solide, cristallisant dans l'alcool étendu en petites lamelles blanches fusibles à  $181^{\circ}$ - $182^{\circ}$ .

Cet acide est-il l'acide  $\beta$  naphthoïque? je ne puis l'affirmer car faute de matière je n'ai pu en faire l'analyse.

L'emploi comme oxydants de l'anhydride chromique en solution acétique et du permanganate de potassium dans des conditions diverses ne m'a pas donné de meilleurs résultats.

Les deux phénylnaphtalènes étant connus <sup>(1)</sup> (l'isomère  $\alpha$  est liquide, l'isomère  $\beta$  cristallise dans l'alcool étendu en lamelles blanches fusibles à  $101^{\circ}$ - $102^{\circ}$ ), pour obtenir celui qui correspond au cyclohexylnaphtalène solide j'ai fait agir à chaud le soufre sur ce corps.

Une éprouvette contenant 10 g. de cyclohexylnaphtalène solide et 15 g. de soufre pulvérisé, bien mélangés, a été chauffée au bain d'huile. Vers  $230^{\circ}$  la réaction a commencé et il y a eu un dégagement d'hydrogène sulfuré qui, abondant tout d'abord, a diminué peu à peu d'importance. L'opération a été arrêtée six heures après le début du dégagement gazeux, et pendant sa durée la température du bain a été très lentement portée de  $230^{\circ}$  à  $250^{\circ}$ . Après refroidissement la masse a été épuisée plusieurs fois par l'alcool amylique bouillant, puis par le benzène et l'alcool chauds. Evaporées, les solutions ont laissé des résidus blanc jaunâtre, cristallins, qui réunis pesaient 6 g. 1. Le produit ainsi obtenu, soluble dans les liquides organiques usuels, a cristallisé dans l'alcool dilué en lamelles blanches fusibles à  $101^{\circ}$ - $102^{\circ}$ . C'est le  $\beta$ -phénylnaphtalène <sup>(2)</sup>.

(1) MOHLAU et BERGER, *D. ch. G.*, t. XXVI, p. 1196.

(2) Rendement brut : 62 o/o

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                         | Trouvé | Calculé pour<br>$C^{10}H^7 - C^6H^5$ |
|-------------------------|--------|--------------------------------------|
| Poids moléculaire . . . | 200,1  | 204                                  |

*Analyse :*

| o/o     | I     | II    |       |
|---------|-------|-------|-------|
| C . . . | 93,62 | 93,91 | 94,12 |
| H . . . | 6,20  | 5,91  | 5,88  |

La déshydrogénation du dérivé d'addition, fusible à  $31^0$ , que forment le cyclohexène et le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium fournissant le  $\beta$  phénylnaphtalène, ce dérivé d'addition est le  $\beta$  *cyclohexylnaphtalène*.

**Cyclohexène et tétrahydronaphtalène.**

J'ai employé :

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| Tétrahydronaphtalène . . . . . | 200 g.  |
| Sulfure de carbone . . . . .   | 200 g.  |
| Cyclohexène. . . . .           | 41 g.   |
| Chlorure d'aluminium . . . . . | 20 g. 5 |

et j'ai obtenu 99 g. d'un produit dont les deux tiers environ ont distillé entre  $300^0$  et  $350^0$  sous la pression normale, le résidu étant goudronneux. Le liquide recueilli, sous 768 mm., a été ensuite fractionné de la manière suivante :

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| Au-dessous de $329^0$ . . . . . | 6 g.    |
| De $329^0$ à $335^0$ . . . . .  | 43 g.   |
| De $335^0$ à $350^0$ . . . . .  | 12 g. 5 |

La fraction principale est un liquide incolore, d'odeur faible possédant la composition d'un *cyclohexylnaphtalène* <sup>(1)</sup>.



(1) Rendement : 40 o/o.

*Cryoscopie dans le benzène*

|                           | Trouvé | Calculé pour<br>$C^{16}H^{22}$ |
|---------------------------|--------|--------------------------------|
| Poids moléculaire . . . . | 209,4  | 214                            |

Analyse :

|          | o/o | I     | II             |
|----------|-----|-------|----------------|
| C. . . . | —   | 89,46 | 90,12          |
| H. . . . | —   | 10,39 | 10,48          |
|          |     |       | 89,71<br>10,28 |

Ses constantes sont les suivantes :

$$d_{16} = 0,991 \quad n_{16}^D = 1,553$$

$$d_{20} = 0,9855 \quad n_{20}^D = 1,5498$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire à } 16^{\circ} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 69,10$$

$$\text{Réfraction moléculaire à } 20^{\circ} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 69,16$$

$$\text{Valeur moyenne de la réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 69,13$$

Valeur calculée pour  $C^{16}H^{22}$  avec trois doubles liaisons :

$$R. M. = 68,08.$$

Pour connaître la partie de la molécule du tétrahydronaphtalène sur laquelle s'est fixé le cyclohexène, j'ai fait agir ce carbure sur le *cyclohexane* et sur le *décahydronaphtalène*. Il n'y a eu qu'un faible échauffement, le chlorure d'aluminium ne s'est pas dissous. Le mélange des carbures est resté incolore dans le cas du cyclohexane; il a pris une légère teinte rouge dans celui du décahydronaphtalène. J'ai finalement récupéré les carbures saturés mis en œuvre, chaque opération ne fournissant qu'une faible quantité d'un produit goudronneux résultant vraisemblablement de la condensation d'une partie du cyclohexène sous l'influence du chlorure d'aluminium.

Ces deux expériences montrent que le cyclohexène ne se fixe pas, à la température ambiante, sur les chaînes cyclani-

ques. Dans le cyclohexyltétrahydronaphtalène, le radical cyclohexyle est donc uni au noyau benzénique.

Dans le but d'élucider sa constitution, j'ai soumis cet hydrocarbure à l'action déshydrogénante du soufre.

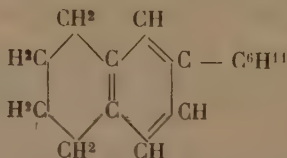
10 g. de cyclohexyltétrahydronaphtalène ont été chauffés au bain d'huile avec 20 g. de soufre à 230°-250° pendant six heures. Le dégagement d'hydrogène sulfuré a commencé à 230° : abondant au début, il s'est peu à peu ralenti.

Après refroidissement, le mélange a été épuisé plusieurs fois par l'alcool amylique bouillant, puis par le benzène et par l'alcool chauds. Les résidus solides laissés par l'évaporation de ces solutions sont moins importants que dans le cas du cyclohexylnaphtalène : ensemble, ils pesaient 1 g. 6 seulement. Le produit qui les constituait <sup>(1)</sup> dissous à chaud dans l'alcool étendu a cristallisé par refroidissement en petites lamelles blanches fusibles à 101°-102°. Le point de fusion n'a pas varié en mélangeant ces cristaux avec ceux du  $\beta$  phénylnaphtalène précédemment obtenu.

*Analyse :*

|          | o/o | Trouvé | Calculé pour<br>$C^{10}H^7 - C^6H^5$ |
|----------|-----|--------|--------------------------------------|
| C. . . . |     | 94,15  | 94,12                                |
| H. . . . |     | 6,17   | 5,88                                 |

Le  $\beta$  phénylnaphtalène résulte de la déshydrogénation du carbure :



Celui-ci est-il le seul constituant du liquide soumis à l'action déshydrogénante du soufre ? Bien que les rendements de la sulfuration ne soient pas toujours très élevés avec les

(<sup>1</sup>) Rendement brut : 16,8 o/o.

composés hydroaromatiques, la quantité de  $\beta$  phénylnaphtalène obtenue est, par comparaison avec celle fournie par le  $\beta$  cyclohexylnaphtalène, trop faible pour qu'on puisse en toute certitude répondre affirmativement à cette question. Il est plus logique de considérer ce liquide comme un mélange, dont le  $\beta$  cyclohexyltétrahydronaphtalène est l'un des constituants.

### Remarque sur les réfractions moléculaires.

Le cyclohexylnaphtalène liquide et le cyclohexyltétrahydronaphtalène présentent des exaltations notablement différentes :

|                                  | Valeur<br>trouvée | Valeur<br>théorique | Exaltation |
|----------------------------------|-------------------|---------------------|------------|
| $C^{10}H^7 - C^6H^{11}$ . . .    | 70,29             | 67,15               | 3,14       |
| $C^{10}H^{11} - C^6H^{14}$ . . . | 69,13             | 68,08               | 1,05       |

Ces exaltations sont plus grandes que celles observées avec le naphthalène et le tétrahydronaphtalène.

|                          | Valeur<br>trouvée    | Valeur<br>théorique | Exaltation |
|--------------------------|----------------------|---------------------|------------|
| $C^{10}H^8$ . . . . .    | 44,29 <sup>(1)</sup> | 41,64               | 2,65       |
| $C^{10}H^{12}$ . . . . . | 42,90                | 42,58               | 0,32       |

La fixation d'un radical cyclohexyle :

1° sur le noyau naphthalénique, a augmenté l'exaltation de :

$$3,14 - 2,65 = 0,49$$

2° sur le noyau tétrahydronaphtalénique a augmenté l'exaltation de :

$$1,05 - 0,32 = 0,73.$$

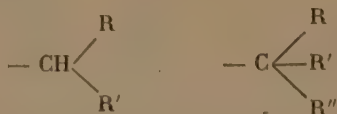
Dans le premier cas l'accroissement de l'exaltation est d'environ une demi-unité : il est analogue à celui qui a été observé avec le cyclohexylbiphényle.

(<sup>1</sup>) A 85°3. M. VON STIEGER, *D. Ch. G.*, t. LV, p. 1969 (1922).

## CHAPITRE IV

### ACTION DU BROME EN PRÉSENCE DU BROMURE D'ALUMINIUM SUR QUELQUES CARBURES HYDROAROMATIQUES

M. F. Bodroux a montré <sup>(1)</sup> que le brome employé en excès et agissant en présence du bromure d'aluminium sur les carbures benzéniques de la série  $C^nH^{2n-6}$  se substitue à tous les atomes d'hydrogène du noyau et aux chaînes aliphatiques de formules :



Le radical cyclohexyle se fixant par un carbone tertiaire, j'ai pensé que dans les carbures hydroaromatiques où ce radical est uni directement à un noyau la bromuration en présence du bromure d'aluminium éliminerait la chaîne cyclohexanique, la réaction dans le cas le plus simple devant être la suivante :



L'expérience a confirmé mes prévisions. Dans tous les cas étudiés, il y a eu formation d'un dérivé aromatique polyhalogéné dans le noyau ; mais la bromuration de la chaîne cyclanique fournissant un goudron d'autant plus épais et plus coloré que la durée du contact avec le brome et le catalyseur est plus grande, goudron dont la présence rend difficile la purification du produit solide formé, il y a intérêt à

---

(1) *Thèse* (Paris, 1898), pp. 33 à 41.

ne pas trop prolonger ce contact et aussi à ne pas employer une trop forte proportion de bromure d'aluminium.

Le mode opératoire a été le suivant :

Dans 100 g. de brome bien sec, placés dans un matras à long col, je dissous un ou plusieurs décigrammes d'aluminium, puis j'y fais tomber goutte à goutte, en agitant 5 g. du carbure hydroaromatique : il se dégage des torrents d'acide bromhydrique. L'addition terminée, je verse dans le matras 30 g de brome pour laver ses parois et réparer les pertes, je l'abandonne à la température du laboratoire et trois heures après l'introduction du carbure, je fais tomber son contenu, qui est plus ou moins pâteux, dans une large assiette plate, placée dans un courant d'air pour déterminer une rapide évaporation de l'halogène. Sur l'assiette, il reste une masse pâteuse, rouge que je lave avec une solution concentrée de soude pour enlever la majeure partie du brome libre qu'elle contient, puis avec de l'acide chlorhydrique dilué et enfin à l'eau. Je fais subir le même traitement à la petite quantité de matière restée dans le matras et j'ajoute celle-ci au produit déjà obtenu. Le tout est finalement lavé à l'alcool, puis à l'éther qui enlève une substance goudronneuse. Le résidu blanc est après dessiccation purifié par cristallisation dans le toluène ou dans le xylène.

J'ai ainsi traité trois composés définis :

le cyclohexylbenzène,  
le cyclohexylmésitylène,  
le  $\beta$  cyclohexylnaphtalène,

et trois carbures qui sont des mélanges d'isomères :

le cyclohexyltoluène,  
le cyclohexylcymène,  
le cyclohexylnaphtalène liquide.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

*Cyclohexylbenzène.*

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| Poids d'aluminium employé . . .   | 0 g. 5  |
| Poids du solide brut obtenu . . . | 15 g. 5 |

Ce corps qui cristallise dans le xylène en longues aiguilles blanches fusibles à 315°-316° est l'*hexabromobenzène*.

*Dosage du brome.*

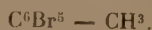
| o/o   | I     | II    | Calculé pour<br>$\text{C}^6\text{Br}^6$ |
|-------|-------|-------|-----------------------------------------|
| Br. . | 86,81 | 87,40 | 86,95                                   |

L'opération devait théoriquement en fournir 17 g. 1.

*Cyclohexyltoluène.*

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| Poids d'aluminium employé . . .   | 0 g. 1  |
| Poids du solide brut obtenu . . . | 13 g. 2 |

Ce corps qui cristallise dans le toluène en aiguilles blanches fusibles à 281°-282° est le *pentabromotoluène*

*Dosage du brome.*

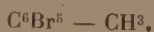
| o/o   | I     | II    | Calculé pour<br>$\text{C}^6\text{Br}^5 - \text{CH}^3$ |
|-------|-------|-------|-------------------------------------------------------|
| Br. . | 82,50 | 82,48 | 82,13                                                 |

L'opération devait théoriquement en fournir 13 g. 9.

*Cyclohexylcymène.*

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| Poids d'aluminium employé . . .   | 0 g. 5  |
| Poids du solide brut obtenu . . . | 11 g. 9 |

Ce corps qui cristallise dans le toluène en aiguilles blanches fusibles à 281°-282° est le *pentabromotoluène*



*Dosage du brome.*

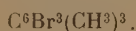
| <u>o/o</u> | <u>I</u> | <u>II</u> | Calculé pour<br>$C^6Br^3 - CH^3$ |
|------------|----------|-----------|----------------------------------|
| Br. .      | 81,72    | 81,83     | 82,13                            |

L'opération devait théoriquement en fournir 12 g. 7.

*Cyclohexylmésitylène.*

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| Poids d'aluminium employé . . .   | 0 g. 1 |
| Poids du solide brut obtenu . . . | 7 g. 9 |

Ce corps qui cristallise dans le benzène en aiguilles blanches fusibles à 223°-224° est le *tribromomésitylène*

*Dosage du brome.*

| <u>o/o</u> | <u>I</u> | <u>II</u> | Calculé pour<br>$C^6Br^3(CH^3)^3$ |
|------------|----------|-----------|-----------------------------------|
| Br. .      | 67,16    | 67,01     | 67,22                             |

L'opération devait théoriquement fournir 8 g. 8 de cette substance.

*β Cyclohexylnaphtalène.*

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| Poids d'aluminium employé . . .   | 0 g. 5  |
| Poids du solide brut obtenu . . . | 13 g. 4 |

Ce corps qui cristallise dans le xylène en aiguilles blanches fusibles entre 250° et 252° en un liquide noir possède la composition d'un *hexabromonaphtalène*

*Dosage du brome.*

| <u>o/o</u> | <u>I</u> | <u>II</u> | Calculé pour<br>$C^{10}Br^6H^2$ |
|------------|----------|-----------|---------------------------------|
| Br. .      | 79,73    | 79,51     | 79,74                           |

L'opération devait théoriquement fournir 14 g. 3 d'hexabromonaphtalène.

*Cyclohexylnaphtalène liquide.*

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| Poids d'aluminium employé . . .   | 0 g. 5  |
| Poids du solide brut obtenu . . . | 13 g. 6 |

Ce corps qui cristallise dans le xylène en aiguilles blanches fusibles entre 250° et 252° en un liquide noir est le même que précédemment.

*Dosage du brome.*

| o/o    | I     | II    | Calculé pour<br>$C^{10}Br^6H^2$ |
|--------|-------|-------|---------------------------------|
| Br . . | 79,90 | 80,26 | 79,74                           |

L'opération devait théoriquement fournir 14 g. 3 d'hexabromonaphtalène.

On connaît quelques dérivés hexabromés du naphtalène : l'action du brome en excès, en présence du chlorure d'aluminium en fournit un fusible à 252° (1).

M. Voisin (2) a constaté que le composé obtenu n'est pas le même quand on opère en présence du bromure d'aluminium : cristallisant en aiguilles blanches dans le xylène, il fond à 312°. Cette différence d'action se manifeste avec quelques dérivés du naphtalène. Ainsi les  $\alpha$  et  $\beta$  chloronaphtalènes fournissent des dérivés hexabromés :



fusibles à 250° et 236°, en présence du chlorure d'aluminium, à 281° et 295°, en présence du bromure d'aluminium. La bromuration de l' $\alpha$  iodonaphtalène fournit l'hexabromonaphtalène :



(1) *Ann. ph. chim.* (6), t. XII, p. 347 (M. Roux).

(2) Recherches inédites (Diplôme d'études supérieures, Poitiers).

fusible à  $252^{\circ}$  ou celui fusible à  $312^{\circ}$  suivant qu'on opère en présence du chlorure ou du bromure d'aluminium.

J'ai comparé mon dérivé bromé avec celui fourni par la bromuration du naphthalène en présence du chlorure d'aluminium et qui fond à  $251^{\circ}$ - $252^{\circ}$  en un liquide clair transparent. En tube capillaire, le mélange des deux corps fond mal, et la fusion a commencé au-dessous de  $250^{\circ}$ . En opérant sur le bloc Maquenne, j'ai observé un fait analogue.

Il n'y a donc pas identité entre les deux dérivés halogénés, et, d'autre part si le composé obtenu avec les cyclohexyl-naphthalènes répond à la formule  $C^{10}Br^6H^2$ , il est différent de celui que l'on obtient en faisant agir sur le naphthalène le brome en excès en présence du bromure d'aluminium.

---

## CHAPITRE V

### CONDENSATION DU CYCLOHEXÈNE AVEC QUELQUES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

Etant donnée la facilité avec laquelle le cyclohexène réagit sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium j'ai pensé qu'il se condenserait également avec les composés phénoliques. Mes essais ont porté sur cinq corps de cette nature :

le phénol ordinaire,  
l'anisol,  
le carvacrol,  
l' $\alpha$ -naphtol,  
le gaïacol.

Avec le gaïacol il n'y a pas eu d'action sensible, et l' $\alpha$ -naphtol a fourni un composé résineux.

#### Cyclohexène et phénol.

A une solution de 200 g. de phénol dans 250 g. de sulfure de carbone, j'ai ajouté peu à peu 60 g. de chlorure d'aluminium pulvérisé : une vive réaction avec dégagement d'acide chlorhydrique s'est produite. Après refroidissement, j'ai fait tomber par petites portions dans le mélange 120 g. de cyclohexène; la réaction a été énergique, il y a eu dégagement d'acide chlorhydrique et il a fallu refroidir le ballon dont le contenu s'est coloré en rouge très foncé. Après trois heures de repos à la température du laboratoire, j'ai traité par l'acide chlorhydrique dilué et distillé la solution sulfocarbonique, après décantation, dans un courant de vapeur d'eau.

Le liquide entraîné par la vapeur, desséché par le sulfate

de sodium anhydre, a été distillé. Après le sulfure de carbone j'ai recueilli 46 g. d'un liquide entre 130° et 150°, puis l'excès de phénol. Le produit intermédiaire est incolore, d'odeur agréable; rectifié avec une colonne Lebel à trois boules, il est passé en presque totalité entre 143° et 144° sous 759 mm.

C'est le *chlorure de cyclohexyle*



*Cryscopie dans le benzène.*

|                         | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{Cl}$ |
|-------------------------|--------|-------------------------------------------------|
| Poids moléculaire . . . | 112,6  | 118,5                                           |

*Dosage du chlore.*

|             | o/o   |       |
|-------------|-------|-------|
| Cl. . . . . | 29,58 | 29,95 |

Il a pris naissance par fixation d'acide chlorhydrique sur le cyclohexène, cette addition étant favorisée par le sel d'aluminium, et il présente les constantes suivantes :

$$d_{22} = 0,999 \quad n_{22}^D = 1,466$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire.} \quad . \quad . \quad . \quad 32,84$$

Valeur calculée pour  $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{Cl}$  :

$$\text{R. M.} = 32,56.$$

Le produit non entraîné par la vapeur d'eau pesait 105 g. Agité avec une solution de potasse à 20 o/o, il s'y est partiellement dissous.

L'insoluble (40 g. environ) était un mélange d'une substance goudronneuse et d'*oxyde de phényle et de cyclohexyle*



liquide incolore, à odeur agréable, distillant entre  $247^{\circ}$  et  $249^{\circ}$  sous 756 mm.

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                         | Trouvé | Calculé pour $C^{12}H^{16}O$ |
|-------------------------|--------|------------------------------|
| Poids moléculaire . . . | 166    | 176                          |

*Analyse :*

|           | 0/0   | I     | II    |
|-----------|-------|-------|-------|
| C . . . . | 82,02 | 82,19 | 81,81 |
| H . . . . | 9,20  | 9,12  | 9,09  |

Cet oxyde présente les constantes suivantes :

$$d_{23} = 0,999 \quad n_{23}^D = 1,527$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 54,16$$

Valeur calculée pour  $C^{12}H^{16}O$  avec trois doubles liaisons :

$$R. M. = 53,45.$$

La solution alcaline ayant été traitée par l'acide chlorhydrique, les phénols se sont précipités. Ceux-ci recueillis ont été dissous à chaud dans une solution de soude à 10 o/o : par refroidissement, il s'est déposé un phénate de sodium, cristallisé en grandes lamelles jaunes qui ont été isolées par filtration à la trompe.

Ces lamelles sont devenues blanches après lavage sur le filtre avec du benzène qui a enlevé une petite quantité d'un produit goudronneux : en les traitant par un acide minéral dilué, le phénol correspondant a été libéré. Celui-ci, qui cristallise dans le toluène en lamelles blanches fusibles à  $130^{\circ}$ - $131^{\circ}$ , est le *paracyclohexylphénol*

I



4

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                    | Trouvé | Calculé pour $C^{12}H^{16}O$ |
|--------------------|--------|------------------------------|
| Poids moléculaire. | 184,8  | 176                          |

*Analyse :*

|             | o/o   |       |
|-------------|-------|-------|
| C . . . . . | 82,11 | 81,81 |
| H . . . . . | 9,19  | 9,09  |

La solution alcaline séparée du phénate insoluble laisse déposer un liquide organique par acidification. Ce liquide a été dissous dans le benzène et la solution, desséchée sur du sulfate de sodium anhydre, a été distillée. Après élimination du benzène, la majeure partie du résidu est passée entre 280° et 290° sous 760 mm. Doué d'une odeur agréable, ce produit s'est lentement pris en masse : dissous à chaud, après sa solidification, dans la ligroïne légère il a cristallisé lentement au sein de sa solution en aiguilles blanches fusibles à 56°-57°.

Le composé ainsi obtenu est l'*orthocyclohexylphénol*

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                    | Trouvé | Calculé pour $C^{12}H^{16}O$ |
|--------------------|--------|------------------------------|
| Poids moléculaire. | 177,7  | 176                          |

*Analyse :*

|             | o/o   |       |
|-------------|-------|-------|
| C . . . . . | 82,12 | 81,81 |
| H . . . . . | 9,22  | 9,09  |

De ce qui précède il résulte qu'en présence du sulfure de carbone une partie seulement du cyclohexène mis en œuvre réagit sur le phénol. Trois dérivés de ce corps prennent ainsi naissance avec des rendements peu élevés.

|                                             | o/o du rendement<br>théorique |
|---------------------------------------------|-------------------------------|
| Orthocyclohexylphénol . . . . .             | 15                            |
| Paracyclohexylphénol . . . . .              | 4                             |
| Oxyde de phényle et de cyclohexyle. . . . . | 12                            |

Des résultats analogues ont été obtenus antérieurement par d'autres méthodes. MM. Schrauth et Quasebarth <sup>(1)</sup> en condensant à froid le cyclohexène avec le phénol dans un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique ont obtenu le paracyclohexylphénol avec un rendement de 17 o/o et l'oxyde de phényle et de cyclohexyle avec un rendement de 7,5 o/o. MM. Schrauth et Gærig <sup>(2)</sup> en faisant agir l'anhydride phosphorique sur un mélange de cyclohexanol et de phénol ont obtenu simultanément l'ortho et le paracyclohexylphénols.

La réaction est plus complète quand on n'emploie pas le sulfure de carbone comme dissolvant.

Dans 450 g. de phénol fondu, j'ai ajouté par petites portions 60 g. de chlorure d'aluminium pulvérisé, qui tout d'abord s'est dissous avec dégagement d'acide chlorhydrique et production de chaleur. La liqueur jaune obtenue s'est troublée bientôt et a laissé déposer un produit solide. Au mélange, ramené vers 40°, j'ai ajouté goutte à goutte en agitant, 120 g. de cyclohexène : la réaction a été énergique et vers la fin de l'opération le liquide est entré en ébullition. Celui-ci était coloré en rouge foncé et le précipité, qui persistait, paraissait rose. Après trois heures de repos à la température du laboratoire j'ai traité par l'acide chlorhydrique dilué le contenu du ballon, et après décantation du liquide organique, j'ai entraîné par la vapeur d'eau le phénol non entré en réaction. Le résidu, fortement coloré, s'est partiellement solidifié en se refroidissant.

Le solide cristallin (paracyclohexylphénol) peut être séparé

<sup>(1)</sup> *D. ch. G.*, t. LVII, p. 856.

<sup>(2)</sup> *D. ch. G.*, t. LVI, p. 1904.

du liquide sirupeux qui l'imprègne par filtration à la trompe, mais comme une certaine quantité de ce corps reste dissoute, il est préférable d'opérer ainsi :

Le produit brut est dissous à chaud dans une lessive de soude à 10 o/o : par refroidissement la solution se prend en masse. On filtre à la trompe pour séparer de la solution alcaline les cristaux qui se sont déposés.

Ceux-ci sont jaunes ; en les lavant sur le filtre avec du benzène ils deviennent blancs. Le phénate cristallisé en grandes lamelles que l'on obtient ainsi, traité par l'acide chlorhydrique se décompose. On purifie le *paracyclohexylphénol*, mis en liberté (rendement, 20 o/o) par cristallisation dans le toluène au sein duquel il se dépose en lamelles blanches fusibles à 130°-131°.

*Analyse :*

|             | o/o | Trouvé | Calculé pour $C^{12}H^{16}O$ |
|-------------|-----|--------|------------------------------|
| C . . . . . | —   | 82,10  | 81,81                        |
| H . . . . . | —   | 9,02   | 9,09                         |

La solution alcaline, séparée du paracyclohexylphénate de sodium, fortement acidulée, laisse déposer un liquide coloré à odeur aromatique. A la pression normale les 5/6<sup>e</sup> environ de ce liquide distillent entre 275° et 290°. Ce qui ne passe pas à 300° se présente sous la forme d'un goudron noir ne cristallisant pas et d'où par rectification sous pression réduite il ne m'a pas été possible d'extraire un composé défini.

Le distillat rectifié de nouveau est passé en majeure partie entre 278° et 282° sous 758 mm. J'ai ainsi obtenu un liquide sirupeux, incolore, à odeur faible, mais agréable, qui se solidifie, lentement à la longue, plus rapidement par amorçage, en prismes blancs fondant à 54°-55° en un liquide trouble, devenant transparent vers 57° et possédant la composition d'un cyclohexylphénol (rendement, 59 o/o).

*Analyse :*

|            | <u>o/o</u> | <u>Trouvé</u> | <u>Calculé pour C<sup>12</sup>H<sup>16</sup>O</u> |
|------------|------------|---------------|---------------------------------------------------|
| C. . . . . |            | 82,36         | 81,81                                             |
| H. . . . . |            | 9,28          | 9,09                                              |

En faisant cristalliser ce corps dans la ligroïne légère, on l'obtient en aiguilles blanches fondant à 56°-57°.

*C'est l'orthocyclohexylphénol.*

*Analyse :*

|            | <u>o/o</u> | <u>Trouvé</u> | <u>Calculé pour C<sup>12</sup>H<sup>16</sup>O</u> |
|------------|------------|---------------|---------------------------------------------------|
| C. . . . . |            | 81,69         | 81,81                                             |
| H. . . . . |            | 9,33          | 9,09                                              |

Ayant à ma disposition des quantités assez importantes de ce corps et de paracyclohexylphénol, j'ai préparé quelques-uns de leurs oxydes.

*Orthocyclohexylphénate de méthyle.*

1



2

28 g. d'orthocyclohexylphénol ont été dissous à chaud dans 70 g. d'eau tenant en dissolution 25 g. de soude. Par refroidissement une partie du phénate formé a cristallisé : au mélange, j'ai ajouté 20 g. de sulfate neutre de méthyle, en agitant énergiquement. La réaction s'est effectuée avec dégagement de chaleur. Après une demi-heure de contact, j'ai chauffé le mélange quinze minutes à 100°, puis j'ai ajouté de l'eau en quantité suffisante pour dissoudre le sulfate de sodium formé et du benzène pour dissoudre l'oxyde organique. La solution benzénique a été agitée deux fois avec une solution de soude, pour lui enlever le cyclohexylphénol non entré en réaction, lavée à l'eau, décantée et desséchée avec du chlorure de calcium fondu. Après le départ du dissolvant le résidu, liquide à odeur faible mais agréable, pesait 25 g. : il est passé en presque totalité entre 267° et 268°5 sous 749 mm.

C'est l'*orthocyclohexylphénate de méthyle* (rendement, 82,7 o/o).

*Analyse :*

|          | o/o | I     | II    | Calculé pour<br>$C^{12}H^{15}-O-CH^3$ |
|----------|-----|-------|-------|---------------------------------------|
| C. . . . |     | 82,16 | 82,50 | 82,10                                 |
| H. . . . |     | 10,08 | 9,67  | 9,47                                  |

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{18} = 1,007 \quad n_{18}^D = 1,5365$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 58,89$$

Valeur calculée pour  $C^{13}H^{18}O$  avec trois doubles liaisons :

$$R. M. = 58,07$$

*Orthocyclohexylphénate d'éthyle.*



A 150 g. d'alcool éthylique tenant en dissolution 18 g. de potasse, j'ai ajouté 44 g. de cyclohexylphénol et 40 g. d'iodure d'éthyle, puis le mélange a été maintenu à l'ébullition pendant deux heures. Le liquide s'est coloré en brun et il y a eu précipitation d'iodure de potassium. L'alcool ayant été chassé par distillation au bain-marie, j'ai traité le résidu par l'eau; l'huile surnageante recueillie a été agitée deux fois avec une lessive alcaline, lavée et desséchée. J'ai ainsi obtenu 45 g. d'un liquide incolore à odeur assez agréable qui, rectifié, est passé en presque totalité entre 276° et 278° sous 750 mm.

C'est l'*orthocyclohexylphénate d'éthyle* (rendement : 88 o/o).

*Analyse :*

|          | o/o | I     | II    | Calculé pour<br>$C^{12}H^{15}OC^2H^5$ |
|----------|-----|-------|-------|---------------------------------------|
| C. . . . |     | 81,97 | 82,16 | 82,35                                 |
| H. . . . |     | 9,68  | 9,95  | 9,80                                  |
|          |     |       |       | 4                                     |

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{21} = 0,976 \quad n_{21}^D = 1,5223$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 63,78$$

Valeur calculée pour  $C^{14}H^{20}O$  avec trois doubles liaisons :

$$R. M. = 62,68.$$

*Orthocyclohexylphénate de propyle*



J'ai chauffé pendant deux heures au réfrigérant ascendant un mélange de :

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Orthocyclohexylphénol . . . . . | 44 g.  |
| Bromure de propyle . . . . .    | 31 g.  |
| Alcool éthylique . . . . .      | 150 g. |
| Potasse . . . . .               | 18 g.  |

et j'ai obtenu, après avoir opéré comme précédemment, 48 g. d'*orthocyclohexylphénate de propyle*, qui rectifié est passé en presque totalité entre  $292^0$  et  $294^{05}$  sous 758 mm. (rendement : 88 o/o).

*Analyse :*

|             | o/o | I     | II    | * Calculé pour<br>$C^{12}H^{15}OC^3H^7$ |
|-------------|-----|-------|-------|-----------------------------------------|
| C . . . . . |     | 82,45 | 82,84 | 82,56                                   |
| H . . . . . |     | 10,30 | 10,33 | 10,09                                   |

Cet oxyde présente les constantes suivantes :

$$d_{21} = 0,966 \quad n_{21}^D = 1,5198$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 68,58$$

Valeur calculée pour  $C^{15}H^{22}O$  avec trois doubles liaisons :

$$R. M. = 67,29.$$

*Orthocyclohexylphénate de butyle*

J'ai chauffé pendant deux heures, au réfrigérant ascendant :

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Orthocyclohexylphénol . . . . . | 44 g.  |
| Bromure de butyle . . . . .     | 35 g.  |
| Alcool éthylique . . . . .      | 150 g. |
| Potasse . . . . .               | 18 g.  |

et j'ai obtenu 45 g. d'un liquide incolore insoluble dans les alcalis. Celui-ci a distillé en presque totalité entre 305° et 307°, sous 756 mm. (rendement : 79,5 o/o).

C'est l'*orthocyclohexylphénate de butyle*.

*Analyse :*

|             | o/o | I     | II    | Calculé pour<br>$\text{C}^{12}\text{H}^{15} - \text{O} - \text{C}^4\text{H}^9$ |
|-------------|-----|-------|-------|--------------------------------------------------------------------------------|
| C . . . . . |     | 82,24 | 82,93 | 82,75                                                                          |
| H . . . . . |     | 10,26 | 10,53 | 10,34                                                                          |

Cet oxyde présente les constantes suivantes :

$$d_{23} = 0,955 \quad n_{23}^D = 1,5137$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 73,12$$

Valeur calculée pour  $\text{C}^{16}\text{H}^{24}\text{O}$  avec trois doubles liaisons :

$$\text{R. M} = 71,90.$$

*Paracyclohexylphénate de méthyle*

A 28 g. de paracyclohexylphénol dissous dans 70 g. d'eau additionnés de 35 g. de potasse pure, j'ai ajouté 20 g. de sulfate neutre de méthyle. La réaction s'est amorcée lentement : elle s'est activée par l'agitation du mélange, avec dégagement de chaleur et production d'une mousse abon-

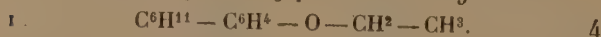
dante qui aurait débordé du ballon employé si celui-ci avait été trop petit (capacité nécessaire, 1 litre environ). Après une demi-heure de contact le mélange a été chauffé à 100° pendant 15 minutes; l'addition d'eau froide a déterminé la formation d'un produit solide, blanc, insoluble dans les lessives alcalines. Ce corps, dont j'ai recueilli 19 g. a distillé entre 275°5 et 276°5 sous 748 mm.; il cristallise dans l'alcool dilué en lamelles fusibles à 57°-58°.

C'est le *paracyclohexylphénate de méthyle* (rendement : 62,7 o/o).

*Analyse :*

|           | o/o | I     | II    | Calculé pour<br>$C^{12}H^{10}-O-CH^3$ |
|-----------|-----|-------|-------|---------------------------------------|
| C . . . . |     | 82,61 | 82,23 | 82,10                                 |
| H . . . . |     | 9,84  | 9,41  | 9,47                                  |

*Paracyclohexylphénate d'éthyle*



J'ai chauffé pendant deux heures à l'ébullition une solution de 9 g. de potasse dans 75 g. d'alcool méthylique avec 22 g. de paracyclohexylphénol et 20 g. d'iodure d'éthyle. La liqueur s'est colorée en brun et il y a eu précipitation d'iodure de potassium. L'alcool ayant été chassé par distillation au bain-marie, j'ai traité le résidu par l'eau; le sel alcalin s'est dissous et l'huile surnageante s'est rapidement solidifiée. Le produit solide, après élimination du phénol non transformé, a été dissous dans l'alcool méthylique étendu du dixième de son volume d'eau : par refroidissement il a cristallisé en grands prismes incolores, fusibles à 41°-42° (poids recueilli : 24 g. Rendement : 92 o/o).

Ce corps est le *paracyclohexylphénate d'éthyle*.

*Analyse :*

|           | o/o | Trouvé | Calculé pour<br>$C^{12}H^{12}-O-C^2H^5$ |
|-----------|-----|--------|-----------------------------------------|
| C . . . . |     | 82,54  | 82,35                                   |
| H . . . . |     | 9,91   | 9,80                                    |

*Paracyclohexylphénate de propyle*

J'ai chauffé pendant deux heures au réfrigérant ascendant :

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| Paracyclohexylphénol. . . . . | 22 g. |
| Bromure de propyle . . . . .  | 16 g. |
| Alcool éthylique . . . . .    | 75 g. |
| Potasse . . . . .             | 9 g.  |

et j'ai obtenu 24 g. d'un produit solide, insoluble dans les alcalis, cristallisant dans un mélange de 9 parties d'alcool méthylique et de 1 partie d'eau en aiguilles prismatiques blanches fusibles à 36°.

Ce corps est le *paracyclohexylphénate de propyle* (rendement : 87 o/o).

*Analyse :*

|             | o/o | Trouvé | Calculé pour<br>$\text{C}^{12}\text{H}^{16} - \text{O} - \text{C}^3\text{H}^7$ |
|-------------|-----|--------|--------------------------------------------------------------------------------|
| C . . . . . |     | 82,13  | 82,56                                                                          |
| H . . . . . |     | 10,22  | 10,09                                                                          |

*Paracyclohexylphénate de butyle*

J'ai chauffé pendant deux heures, à l'ébullition :

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| Paracyclohexylphénol. . . . . | 22 g. |
| Bromure de butyle . . . . .   | 18 g. |
| Alcool éthylique . . . . .    | 75 g. |
| Potasse . . . . .             | 9 g.  |

et j'ai obtenu 26 g. d'un produit solide, insoluble dans les alcalis, cristallisant dans un mélange de 9 parties d'alcool méthylique et de 1 partie d'eau en fines aiguilles blanches fusibles à 29°.

Ce corps est le *paracyclohexylphénate de butyle* (rendement : 92 o/o).

*Analyse :*

|             | o/o | Trouvé | Calculé pour<br>$C^{12}H^{13} - O - C^1H^9$ |
|-------------|-----|--------|---------------------------------------------|
| C . . . . . |     | 83,07  | 82,75                                       |
| H . . . . . |     | 10,63  | 10,34                                       |

**Cyclohexène et anisol.**

A 165 g. d'anisol, j'ai mélangé 21 g. de chlorure d'aluminium : ce sel s'est dissous avec un léger échauffement. Ayant introduit par petites portions dans la solution jaune verdâtre obtenue 41 g. de cyclohexène, il y a eu une réaction énergique, fort échauffement et coloration en noir du liquide.

Après trois heures de repos, j'ai traité par l'eau acidulée le mélange : celui-ci est devenu jaune-brun sans dégagement notable de chaleur. En le distillant dans un courant de vapeur d'eau, l'anisol et la majeure partie des produits formés ont été entraînés. Le résidu pesant 17 g. environ était un liquide épais fortement coloré, distillant en presque totalité sous 20 mm. entre 200° et 360° : il n'a pas été possible d'en extraire un composé défini.

L'anisol ayant été éliminé du produit entraîné, il est resté 64 g. de liquide (ce qui, évalué en monocyclohexylanisols, représente un rendement de 65 o/o). Rectifié sous 750 mm. il a fourni :

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| De 250° à 266° . . . . . | 9 g.  |
| De 266° à 270° . . . . . | 30 g. |
| De 270° à 275° . . . . . | 13 g. |
| De 275° à 280° . . . . . | 5 g.  |
| Résidu . . . . .         | 7 g.  |

Au sein de la fraction 270°-275° il s'est formé lentement des prismes incolores, qui après essorage fondaient à 57°-58°. En dissolvant ces cristaux dans l'alcool étendu bouillant, il s'est, par refroidissement, déposé des lamelles blanches ayant le même point de fusion : celui-ci n'a pas été modifié, en mélangeant ce composé avec le paracyclohexyl-

phénate de méthyle préparé à partir du paracyclohexylphénol.

La fraction 275<sup>0</sup>-280<sup>0</sup> a fourni une petite quantité du même composé solide.

L'analyse confirme que ce corps est le *paracyclohexylphénate de méthyle*.

| o/o      | Trouvé | Calculé pour<br>C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> — O — CH <sup>3</sup> |
|----------|--------|-----------------------------------------------------------------------|
| C. . . . | 82,01  | 82,10                                                                 |
| H. . . . | 9,36   | 9,47                                                                  |

Le liquide provenant de la fraction 270<sup>0</sup>-275<sup>0</sup> après enlèvement des cristaux formés, est un mélange, car en le refroidissant avec de la glace on détermine sa solidification partielle. Il possède la composition d'un *cyclohexylphénate de méthyle*.

Analyse :

| o/o      | Trouvé | Calculé pour<br>C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> — O — CH <sup>3</sup> |
|----------|--------|-----------------------------------------------------------------------|
| C. . . . | 81,71  | 82,10                                                                 |
| H. . . . | 9,31   | 9,47                                                                  |

La fraction la plus abondante (266<sup>0</sup>-270<sup>0</sup>) reste liquide à la température ambiante : elle a une odeur aromatique faible et possède la composition d'un *cyclohexylanisol*.

Analyse :

| o/o      | Trouvé | Calculé pour<br>C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> — O — CH <sup>3</sup> |
|----------|--------|-----------------------------------------------------------------------|
| C. . . . | 81,81  | 82,10                                                                 |
| H. . . . | 9,60   | 9,47                                                                  |

ses constantes sont les suivantes :

$$d_{16} = 1,006 \quad n_D^{16} = 1,537$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 58,92$$

Valeur calculée pour C<sup>13</sup>H<sup>18</sup>O avec trois doubles liaisons :

$$\text{R.M.} = 58,07$$

Les constantes physiques de ce liquide sont très voisines de celles de l'*orthocyclohexylphénate de méthyle* préparé avec l'*orthocyclohexylphénol*.

Cependant ce n'est pas un produit pur car refroidi avec de la glace, il a laissé déposer des particules cristallines qui, après essorage, fondaient à 56°-57°.

On se trouve vraisemblablement en présence d'un mélange de deux cyclohexylanisols, l'un liquide, l'autre solide, le premier étant le plus abondant.

Pour établir sa composition, je l'ai déméthylé par l'acide bromhydrique : 25 g. du liquide dissous dans 120 g. d'acide acétique ont été additionnés de 60 g. de la solution aqueuse saturée d'acide bromhydrique distillant à 126° et le mélange a été maintenu à l'ébullition pendant 12 heures, 60 g. d'acide bromhydrique aqueux lui ayant été ajouté au milieu de l'opération. Après traitement par l'eau, le liquide surnageant a été décanté, lavé, et agité avec une solution de potasse dans laquelle il s'est entièrement dissous. Précipité de cette solution par un acide minéral, il a été traité à chaud par une solution à 10 o/o de soude. Par refroidissement un phénate de sodium a cristallisé et j'en ai extrait le *paracyclohexylphénol* fusible à 130°-131°. — La solution alcaline, séparée des cristaux par filtration, ayant été fortement acidifiée, il s'est séparé un liquide sirupeux qui, amorcé avec quelques cristaux d'*orthocyclohexylphénol* s'est lentement pris en masse. Le corps ainsi obtenu était fortement coloré : en le lavant, après pulvérisation, avec de l'essence de pétrole légère froide, celle-ci en a dissous une faible quantité et en même temps la matière colorante. Le résidu, dissous à chaud dans la ligroïne a cristallisé par refroidissement en aiguilles blanches fusibles à 56°-57°.

D'après les poids des deux cyclohexylphénols ainsi obtenus, le liquide soumis à la déméthylation avait une composition voisine de la suivante :

|                                        |        |
|----------------------------------------|--------|
| Orthocyclohexylphénate de méthyle. . . | 75 o/o |
| Paracyclohexylphénate de méthyle. . .  | 25 o/o |

Récemment MM. Bartlett et Garland <sup>(1)</sup> ont fait agir le chlorure de cyclohexyle sur l'anisol et ils ont obtenu avec un faible rendement un cyclohexylanisol, distillant à 146°-148° sous 16 mm., se solidifiant dans la glace et qui hydrolysé par l'acide bromhydrique leur a donné le paracyclohexylphénol. D'après ce qui précède, ces deux savants ont eu entre les mains non pas un produit pur, le paracyclohexylphénate de méthyle fondant à 57°-58°, mais un mélange d'isomères analogue à celui que j'ai préparé.

### Cyclohexène et carvacrol.

150 g. de carvacrol additionnés de 21 g. de chlorure d'aluminium se sont colorés en rouge avec un léger échauffement et dégagement d'acide chlorhydrique : au mélange, j'ai ajouté par petites portions en agitant 42 g. de cyclohexène. Le dégagement de chaleur qui s'est produit n'a pas été suffisant pour déterminer l'ébullition du liquide.

Après trois heures de repos, j'ai traité par l'acide chlorhydrique dilué et le liquide obtenu a été chauffé dans un courant de vapeur d'eau. Celle-ci a entraîné avec le carvacrol en excès le cyclohexène non entré en réaction (15 g.) et du chlorure de cyclohexyle (6 g.).

La portion non entraînée pesait 44 g. : agitée avec une lessive de soude elle s'y est partiellement dissoute. L'insoluble était un liquide d'odeur faible, distillant à la pression ordinaire entre 300° et 360° sans palier notable. La partie phénolique, liquide visqueux pesant 30 g. passait également au-dessus de 300°, la moitié environ distillant entre 310° et 330°.

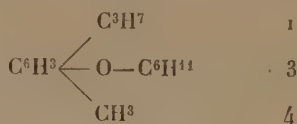
---

<sup>(1)</sup> *Am. Chem. Soc.*, t. XLIX, p. 2098.

Etant donnés ces résultats j'ai opéré de la façon suivante avec les mêmes poids que précédemment des divers corps :

Pour dissoudre tout le chlorure d'aluminium dans le carvacrol, j'ai chauffé légèrement le mélange. J'ai ainsi obtenu une liqueur colorée en rouge très foncé, dans laquelle après refroidissement j'ai ajouté peu à peu le cyclohexène. Il y a eu un fort échauffement du mélange. Après six heures de repos, j'ai chauffé trente minutes à  $100^{\circ}$ , au bain-marie, puis laissé douze heures à la température ambiante le produit de l'opération qui était un liquide brun-rouge. Celui ci après traitement par l'acide chlorhydrique dilué et lavage à l'eau a été agité avec une lessive de soude. La portion insoluble, pesant 45 g., a été recueillie, lavée à l'eau, puis desséchée ; rectifiée sous 758 mm. elle a fourni 10 g. de chlorure de cyclohexyle et 15 g. d'un liquide jaune à odeur aromatique faible passant sans décomposition entre  $305^{\circ}$  et  $310^{\circ}$ .

Ce corps est l'oxyde de carvacryle et de cyclohexyle <sup>(1)</sup> :



### Cryoscopie dans le benzène.

| Poids moléculaire . . . | Calculé pour |                                                                   |
|-------------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------|
|                         | Trouvé       | $\text{C}^{10}\text{H}^{13} - \text{O} - \text{C}^6\text{H}^{11}$ |
|                         | 222,6        | 232                                                               |

### Analyse :

| o/o      | I     | II    |       |
|----------|-------|-------|-------|
| C. . . . | 82,61 | 82,82 | 82,76 |
| H. . . . | 10,10 | 9,74  | 10,34 |

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{15}^0 = 0,966 \qquad n_{15}^D = 1,5215$$

---

(1) Rendement : 12,9 o/o.

d'où :

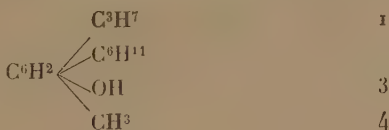
Réfraction moléculaire . . . . 73,19

Valeur calculée pour  $C^{16}H^{24}O$  avec trois doubles liaisons :

$$R.M. = 71,93$$

Les phénols précipités par un acide de leur solution sodique ont été distillés. Après le départ du carvacrol en excès il est resté 35 g. d'un liquide très épais qui, sous 762 mm. passe en presque totalité entre 300° et 360°. La fraction la plus importante (21 g.) a été recueillie entre 315° et 325° : elle se présente sous la forme d'un liquide visqueux, jaune, d'odeur faible.

Cette substance, qui est un mélange d'isomères car à la longue elle se trouble et dans son sein il y a formation de petits cristaux, possède la composition d'un *cyclohexylcarvacrol* <sup>(1)</sup>.



#### *Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé | Calculé pour $C^{16}H^{24}O$ |
|-----------------------|--------|------------------------------|
| Poids moléculaire . . | 231    | 232                          |

#### *Analyse :*

|           | o/o | I     | II    |       |
|-----------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . . |     | 83,21 | 83,05 | 82,76 |
| H . . . . |     | 9,86  | 10,31 | 10,34 |

(1) Rendement : 18 o/o.

## CHAPITRE VI

### ACTION DU MÉTHYL 1 CYCLOHEXÈNE 3, DU MENTHÈNE ET DU PHÉNYL 1 CYCLOHEXÈNE 1, EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR QUELQUES CARBURES AROMATIQUES

#### Méthyl 1 cyclohexène 3 et benzène

Le méthyl 1 cyclohexène 3 a été préparé en déshydratant à chaud le méthyl 1 cyclohexanol 4 par l'acide ortho-phosphorique. Le mode opératoire est celui utilisé pour l'obtention du cyclohexène : la déshydratation a été rapide et le rendement en carbure de 90 o/o.

Ce composé, que divers savants ont antérieurement obtenu, distillait entre 104° et 105° sous 762 mm. ; son étude a donné les résultats suivants :

$$d_{17} = 0,804 \qquad n_{17}^D = 1,442$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 31,58$$

Valeur calculée pour  $C^7H^{12}$  avec une double liaison :

$$R. M. = 31,85.$$

#### *Densité de vapeur.*

|                                            |      |
|--------------------------------------------|------|
| Valeur trouvée . . . . .                   | 3,35 |
| Valeur calculée pour $C^7H^{12}$ . . . . . | 3,31 |

#### *Cryoscopie dans le benzène.*

|                             | Trouvé | Calculé pour $C^7H^{12}$ |
|-----------------------------|--------|--------------------------|
| Poids moléculaire . . . . . | 93,5   | 96,00                    |

*Analyse :*

|           | o/o | Trouvé | Calculé |
|-----------|-----|--------|---------|
| C . . . . |     | 87,53  | 87,50   |
| H . . . . |     | 12,69  | 12,50   |

A 200 g. de benzène j'ai ajouté 30 g. de chlorure d'aluminium pulvérisé et, par petites portions en agitant 70 g. de méthyl 1 cyclohexène 3. Le mélange a bruni et s'est échauffé suffisamment pour entrer en ébullition. Après trois heures de repos, je l'ai traité par l'acide chlorhydrique dilué, puis j'ai chauffé le mélange des carbures dans un courant de vapeur d'eau. Le benzène et les méthylcyclohexylbenzènes formés ont été entraînés. Le résidu pesant 53 g. a été dissous dans une petite quantité de benzène, et la solution décantée et desséchée sur du chlorure de calcium a été distillée. J'ai obtenu, sous 20 mm., 12 g. d'un liquide incolore passant entre 230° et 235°.

Ce corps est un *diméthylcyclohexylbenzène* (1) :

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé | Calculé pour C <sup>20</sup> H <sup>20</sup> |
|-----------------------|--------|----------------------------------------------|
| Poids moléculaire . . | 260,1  | 270                                          |

*Analyse :*

|           | o/o | I     | II    |       |
|-----------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . . |     | 88,75 | 88,78 | 88,88 |
| H . . . . |     | 10,65 | 10,93 | 11,11 |

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{22} = 0,962$$

$$n_{22}^D = 1,533$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire . . . . . } 87,10$$

---

(1) Rendement brut : 12,2 o/o.

Valeur calculée pour  $C^{20}H^{30}$  avec trois doubles liaisons :

$$R. M. = 86,56.$$

Dans la partie non entraînée par la vapeur d'eau, ce carbure, qui est peut-être un mélange d'isomères, était accompagné d'une forte proportion (30 g.) d'un goudron noir.

La distillation du produit entraîné par la vapeur d'eau a fourni après le départ du benzène 42 g. d'un liquide qui est passé en majeure partie entre  $247^{\circ}$  et  $251^{\circ}$  sous 759 mm.

Ce liquide qui a une odeur assez agréable possède la composition d'un *méthylcyclohexylbenzène* <sup>(1)</sup>.



#### *Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé | Calculé pour C <sup>13</sup> H <sup>18</sup> |       |       |
|-----------------------|--------|----------------------------------------------|-------|-------|
| Poids moléculaire . . | 170,1  | 174                                          |       |       |
| <i>Analyse :</i>      |        |                                              |       |       |
|                       | o/o    | I                                            | II    |       |
| C . . . .             |        | 90,01                                        | 89,36 | 89,65 |
| H . . . .             |        | 10,70                                        | 10,79 | 10,35 |

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{21} = 0,918$$

$$n_{21}^D = 1,512$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire . . . } 56,85$$

Valeur calculée pour  $C^{13}H^{18}$  avec trois doubles liaisons :

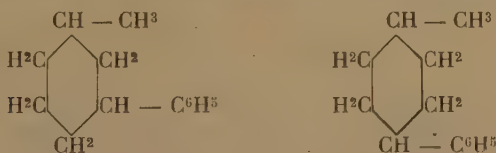
$$R. M. = 56,43.$$

Il est vraisemblable que ce liquide est un mélange, car la fixation du radical phényle sur la chaîne cyclénique peut

---

(1) Rendement brut : 33 o/o.

s'effectuer soit sur le sommet 3 soit sur le sommet 4 de cette chaîne fermée, en donnant naissance aux deux composés :



Le premier de ces isomères a été obtenu par M. Kursanoff <sup>(1)</sup> en faisant agir sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium le méthyl chlorocyclohexane 1.3 : c'est un liquide incolore, bouillant à 248°-249° sous 730 mm.

Sur le méthylcyclohexylbenzène que j'ai préparé, j'ai fait agir un excès de brome sec en présence de bromure d'aluminium. Le mode opératoire a été identique à celui indiqué au chapitre IV de ce mémoire (poids d'aluminium employé : 0 g. 5) — 5 grammes de carbure ont fourni 17 grammes 9 de produit solide brut. Celui-ci est un mélange dont il ne m'a pas été possible de séparer à l'état pur les constituants. Ceux-ci cristallisent ensemble dans les carbures benzéniques usuels en aiguilles blanches, et les diverses fractions que j'ai séparées fondent mal (282°-285°; 290°-300°; 300°-305°; 310°-314°); quelques cristaux parmi ceux constituant la dernière fraction fondaient nettement au bloc Maquenne à 315° comme l'*hexabromobenzène* C<sup>6</sup>Br<sup>6</sup>.

Les cristaux ayant le point de fusion le plus bas (282°-285°), possédaient la composition du *pentabromotoluène* C<sup>6</sup>Br<sup>5</sup> — CH<sup>3</sup>.

#### *Dosage du brome.*

| o/o          | Trouvé | Calculé pour<br>C <sup>6</sup> Br <sup>5</sup> — CH <sup>3</sup> |
|--------------|--------|------------------------------------------------------------------|
| Br . . . . . | 82,36  | 82,16                                                            |

Les autres portions cristallines avaient une composition

---

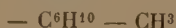
<sup>(1)</sup> Journ Soc. Phys. Chim. R., t. XXXVIII, p. 1304.

intermédiaire entre celle du pentabromotoluène et celle de l'hexabromobenzène.

*Dosage du brome.*

|                                                       | Br o/o |
|-------------------------------------------------------|--------|
| 2 <sup>e</sup> portion . . . . .                      | 83,86  |
| 3 <sup>e</sup> portion . . . . .                      | 84,51  |
| 4 <sup>e</sup> portion . . . . .                      | 86,19  |
| Calculé pour C <sup>6</sup> Br <sup>6</sup> . . . . . | 86,95  |

Le radical *méthylcyclohexyle* :



uni au noyau benzénique par un carbone tertiaire semble avoir été détaché par le brome en présence du bromure d'aluminium, comme l'est en pareil cas le radical cyclohexyle, et il a dû se comporter comme une quantité équivalente de méthylcyclohexane. Cela explique la formation du pentabromotoluène, car MM. F. Bodroux et Taboury (1) ont montré que la bromuration du méthylcyclohexane en présence du bromure d'aluminium, fournit à côté de produits goudronneux, un poids de pentabromotoluène à peu près égal à celui du carbure mis en œuvre.

En calculant les poids des dérivés bromés qui doivent théoriquement se former dans la bromuration de 5 g. de méthylcyclohexylbenzène on trouve :

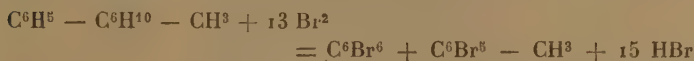
|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| Hexabromobenzène . . . . .  | 15 g. 8 |
| Pentabromotoluène . . . . . | 2 g. 8  |
| Total . . . . .             | 18 g. 6 |

Le poids de la substance solide brute recueilli (17 g. 9) étant intermédiaire entre ce nombre théorique et le poids d'hexabromobenzène, il y a là une nouvelle preuve que la bromuration s'est effectuée de la façon prévue.

---

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. IX, p. 597.

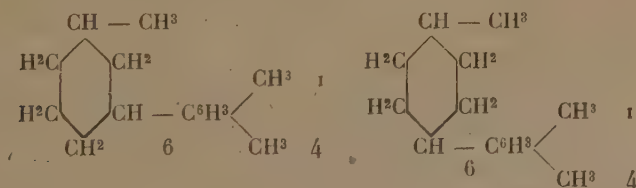
L'équation suivante rend compte de la formation simultanée de l'hexabromobenzène et du pentabromotoluène :



### Méthyl 1 cyclohexène 3 et paraxylène.

Dans 300 g. de paraxylène additionnés de 31 g. de chlorure d'aluminium, j'ai introduit par petites portions et en agitant 75 g. de méthyl 1 cyclohexène 3 : il y a eu un fort échauffement. Après trois heures de repos, j'ai traité le mélange par l'acide chlorhydrique dilué, puis chassé le paraxylène en excès par distillation, dans un courant de vapeur d'eau. Le résidu rectifié sous 756 mm. a fourni 35 g. d'un liquide incolore, passant entre 275° et 285° : dans le ballon il est resté une quarantaine de grammes d'un goudron noir.

Le liquide obtenu par distillation possède la composition d'un *méthylcyclohexylparaxylène* <sup>(1)</sup> : c'est vraisemblablement le mélange des deux carbures :



### Cryoscopie dans le benzène.

|                           | Trouvé | Calculé pour<br>$\text{C}^{15}\text{H}^{22}$ |
|---------------------------|--------|----------------------------------------------|
| Poids moléculaire . . . . | 190,7  | 202                                          |

<sup>(1)</sup> Rendement : 19 0/0.

*Analyse :*

|           | <u>o/o</u> | <u>I</u> | <u>II</u> | <u>Calculé</u> |
|-----------|------------|----------|-----------|----------------|
| C . . . . |            | 89,59    | 89,55     | 89,10          |
| H . . . . |            | 10,83    | 10,82     | 10,89          |

Ce liquide présente les constantes suivantes :

$$d_{24} = 0,927 \quad n_{24}^D = 1,522$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire.} \quad . \quad . \quad . \quad 66,48$$

Valeur calculée pour  $C^{15}H^{22}$  avec trois doubles liaisons :

$$R.M. = 65,67.$$

### Méthyl 1 cyclohexène 3 et diphenylméthane.

A 150 g. de diphenylméthane dissous dans 150 g. de sulfure de carbone, additionnés de 15 g. de chlorure d'aluminium qui se sont partiellement dissous en donnant une solution brune, j'ai ajouté par petites portions en agitant 35 g. de méthyl 1 cyclohexène 3 : le dégagement de chaleur a été insuffisant pour porter le sulfure de carbone à l'ébullition. Après trois heures de repos, j'ai traité par l'acide chlorhydrique dilué, puis j'ai chauffé la solution sulfocarbonique dans un courant de vapeur d'eau qui a entraîné le sulfure de carbone, le cyclène n'ayant pas réagi et le diphenylméthane en excès. Le résidu pesait 75 g. ; rectifié sous 45 mm. il a fourni 52 g. d'un liquide passant entre  $236^{\circ}$  et  $360^{\circ}$  et une vingtaine de grammes de goudron. Une distillation du produit recueilli, sous 20 mm. a fourni :

|                                              |       |
|----------------------------------------------|-------|
| Entre $238^{\circ}$ et $248^{\circ}$ . . . . | 18 g. |
| Entre $248^{\circ}$ et $315^{\circ}$ . . . . | 16 g. |

La fraction passant entre  $238^{\circ}$  et  $248^{\circ}$  est un liquide jaunâtre, à odeur aromatique. Il possède une composition voisine de celle d'un méthylcyclohexyldiphenylméthane :



et il est vraisemblablement constitué par un mélange d'isomères répondant à cette formule avec une faible proportion d'un carbure moins riche en hydrogène.

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé | Calculé pour $C^{20}H^{24}$ |
|-----------------------|--------|-----------------------------|
| Poids moléculaire . . | 253,6  | 264                         |

*Analyse :*

|           | o/o | I     | II    |       |
|-----------|-----|-------|-------|-------|
| C . . . . |     | 91,53 | 91,52 | 90,90 |
| H . . . . |     | 8,51  | 8,60  | 9,09  |

Ce liquide présente les constantes suivantes :

$$d_{23} = 1,01 \qquad n_{23}^D = 1,574$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 86,26$$

Valeur calculée pour  $C^{20}H^{24}$  avec six doubles liaisons :

$$R. M. = 85,15.$$

**Menthène et benzène.**

Le menthène a été obtenu en chauffant du menthol avec le dixième de son poids d'acide phosphorique cristallisé dans un ballon surmonté d'une petite colonne Vigreux à laquelle se trouvait adaptée un réfrigérant descendant. L'eau résultant de la déshydratation est passée tout d'abord, puis le menthène a distillé aux environs de  $165^{\circ}$ .

Le rendement en carbure non saturé a été de 92 o/o ; celui-ci distillait entre  $165^{\circ}$  et  $167^{\circ}$  sous 763 mm.

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                       | Trouvé | Calculé pour $C^{10}H^{18}$ |
|-----------------------|--------|-----------------------------|
| Poids moléculaire . . | 136,9  | 138                         |

*Analyse :*

|           | o/o | Trouvé | Calculé |
|-----------|-----|--------|---------|
| C . . . . |     | 86,77  | 86,95   |
| H . . . . |     | 13,25  | 13,05   |

Il présentait en outre les constantes suivantes :

$$d_{18} = 0,807$$

$$n_{18}^D = 1,451$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad . \quad . \quad . \quad 46,08$$

Valeur calculée pour  $C^{10}H^{18}$  avec une double liaison :

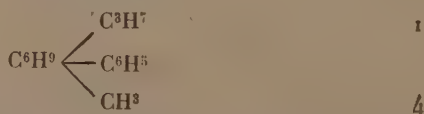
$$R. M. = 45,71.$$

*Densité de vapeur.*

|                           |      |
|---------------------------|------|
| Valeur trouvée . . . . .  | 4,87 |
| Valeur calculée . . . . . | 4,77 |

A un mélange de 91 g. de benzène et de 18 g. de chlorure d'aluminium, j'ai ajouté par petites portions en agitant 40 g. de menthène : la liqueur est devenue brun-noir, mais la quantité de chaleur dégagée n'a pas été suffisante pour la porter à l'ébullition.

Trois heures après, j'ai traité par l'acide chlorhydrique dilué, et la solution organique obtenue a été chauffée dans un courant de vapeur d'eau pour éliminer le benzène et le menthène non entré en réaction. Le résidu pesait 35 g. : distillé sous 25 mm. il a fourni 29 g. d'un produit passant entre 150° et 250°. Celui-ci rectifié de nouveau sous 90 mm a donné 14 g. d'un liquide incolore, passant entre 194° et 210°, possédant la composition d'un *menthylbenzène* (isopropyl 1 méthyl 4 phénylcyclohexane) (1) :




---

(1) Rendement : 22 o/o.

Etant donné le grand intervalle de température dans lequel il a distillé, ce liquide est un mélange de carbures isomères.

*Cryoscopie dans le benzène.*

|                         | Trouvé | Calculé pour $C^{16}H^{24}$ |
|-------------------------|--------|-----------------------------|
| Poids moléculaire . . . | 217,5  | 216                         |

*Analyse :*

|          | o/o | I     | II    |       |
|----------|-----|-------|-------|-------|
| C. . . . |     | 88,44 | 88,57 | 88,88 |
| H. . . . |     | 11,69 | 11,05 | 11,11 |

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{24} = 0,9145 \qquad n_{24}^D = 1,5068$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire} . . \quad 70,35$$

Valeur calculée pour  $C^{16}H^{24}$  avec trois doubles liaisons :

$$R. M. = 70,28.$$

Il ne m'a pas été possible d'isoler un autre composé du produit de la réaction.

**Phénylcyclohexène et benzène.**

Le phényl 1 cyclohexène 1 a été préparé par la méthode de M. Le Brazidec : déshydratation du phényl 1 cyclohexanol 1, obtenu par action de la cyclohexanone sur le bromure de phénylmagnésium, par chauffage avec de l'acide oxalique anhydre <sup>(1)</sup>.

Ce carbure en se condensant avec le benzène devait fournir, si la réaction s'effectuait normalement soit le *diphényl 1.1 cyclohexane*, soit le *diphényl 1.2 cyclohexane*, ou le mélange de ces deux corps.

---

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. Chim. (4), t. XVII, p. 101.

Le diphényl 1.2 cyclohexane a été préparé par M. Kursanoff<sup>(1)</sup> en faisant agir le dichloro 1.2 cyclohexane sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Ce carbure étant solide et fusible à 169° il devait être facile, s'il se formait dans la réaction de l'isoler et de le caractériser.

A 88 g. de benzène, additionnés de 12 g. de chlorure d'aluminium, j'ai ajouté 44 g. de phényl 1. cyclohexène 1. La liqueur s'est de suite colorée en jaune, puis en brun foncé : en l'agitant énergiquement il y a eu un faible échauffement. Après trois heures de contact, le produit a été traité par l'acide chlorhydrique dilué, puis entraîné par un courant de vapeur d'eau : j'ai recueilli un mélange de benzène et de phénylcyclohexène (26 g. environ de carbure cyclénique). Le résidu était un liquide épais et jaunâtre : il pesait 24 g.

Ne s'étant pas solidifié par un long repos à la température du laboratoire et aussi à 0°, je l'ai distillé sous 20 mm. et j'ai obtenu :

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| Au-dessous de 267° . . . . . | 2 g.  |
| De 267° à 300° . . . . .     | 14 g. |

Le résidu, qui s'est solidifié par refroidissement, avait l'apparence d'une résine : il ne m'a pas été possible d'en extraire un composé défini.

La fraction recueillie entre 267° et 300° était un liquide jaune très visqueux qui, à la lumière, a pris une coloration rouge.

*Analyse :*

| e/o       | Trouvé |       | Calculé pour<br>$C^6H^{10}(C^6H^5)_2$ |
|-----------|--------|-------|---------------------------------------|
|           | I      | II    |                                       |
| C . . . . | 91,44  | 91,54 | 91,52                                 |
| H . . . . | 8,39   | 8,45  | 8,47                                  |

Ce liquide possède la composition d'un *diphénylcyclohexane*, mais ce n'est qu'une coïncidence, car la cryoscopie

(<sup>1</sup>) *Lieb. Ann. Ch.*, t. CCCXVIII, p. 317.

dans le benzène a fourni une valeur beaucoup trop forte pour le poids moléculaire (291 au lieu de 236) : d'autre part sa température initiale d'ébullition est trop haute pour qu'il puisse être formé par le mélange de diphénylcyclohexanes, l'isomère 1.4 que MM. Thorpe et Wood ont préparé <sup>(1)</sup> étant un liquide incolore bouillant sous 29 mm. à 190°.

---

(<sup>1</sup>) *Chem. Soc.*, t. CIII, p. 1569.

---

## CONCLUSIONS

I. — A la température ambiante, en présence du chlorure d'aluminium, le cyclohexène forme des composés d'addition avec certains carbures aromatiques.

Cette réaction que j'ai étudiée avec les carbures suivants :

*Série  $C^nH^{2n-6}$*  : Benzène, toluène, paraxylène, métaxylène, mésitylène, cymène.

*Série  $C^nH^{2n-14}$*  : Biphényle, diphénylméthane, dibenzyle.

*Série naphthalénique* : Naphthalène et tétrahydronaphtalène,

fournit des carbures dans la molécule desquels, un ou plusieurs radicaux :



sont soudés au noyau aromatique. Elle donne en général naissance à un mélange d'isomères, d'où il est parfois facile d'isoler l'un des constituants. J'ai ainsi obtenu :

Un cyclohexylbiphényle.

Un cyclohexyldibenzyle.

Le  $\beta$ -cyclohexylnaphtalène.

Un dicyclohexylparaxylène.

Un dicyclohexylbiphényle.

Un dicyclohexylnaphtalène.

Dans quelques cas particuliers, il se forme un seul dérivé monosubstitué : le mésitylène donne naissance au

cyclohexyl 2 triméthyl 1.3.5. benzène,

le paraxylène au

cyclohexyl 2 diméthyl 1. 4. benzène,

le métaxylène au

cyclohexyl 5 diméthyl 1.3. benzène,

le benzène au

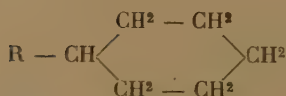
phénylcyclohexane,

ce dernier corps, qu'on prépare ainsi rapidement et avec un bon rendement, pourra servir de point de départ à un grand nombre de synthèses.

II. — Dans les mêmes conditions l'anisol fournit deux monocyclohexylanisols, l'un solide, l'autre liquide, dont le premier peut être en partie facilement séparé de son isomère. Avec le phénol et le carvacrol deux réactions d'addition se produisent simultanément : l'une fixe le cyclohexène sur le noyau, l'autre le fixe sur l'oxyhydrile avec formation d'un oxyde mixte (oxyde de cyclohexyle et de phényle-oxyde de cyclohexyle et de carvacryle). L'addition au noyau donne un mélange de composés phénoliques ; dans le cas du phénol ordinaire il est facile de séparer les cyclohexylphénols ortho et para qui prennent naissance, l'un et l'autre avec des rendements supérieurs à ceux que d'autres méthodes ont donnés jusqu'ici.

III. — Le cyclohexène n'est pas le seul carbure non saturé de la série cyclohexénique pouvant se condenser avec les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium : le méthyl 1 cyclohexène 3 et le menthène possèdent la même propriété. J'ai condensé le premier de ces carbures avec le benzène, le paraxylène, le diphenylméthane et le second avec le benzène : dans tous les cas il s'est formé des mélanges de composés isomères, mais les rendements en dérivés monocyclohexaniques ont été peu importants. Par contre le phényl 1 cyclohexène 1 réagit mal sur le benzène et la réaction n'a pas donné de composé défini.

IV. — En présence du bromure d'aluminium, le brome employé en excès, attaque énergiquement les carbures de formule :



R étant un radical aromatique, au noyau duquel la chaîne cyclanique se trouve fixée directement. Lorsque le noyau est benzénique, cette chaîne et les chaînes aliphatiques soudées par un carbone tertiaire sont détachées et remplacées par des atomes d'halogène. Dans tous les cas étudiés il y a eu formation d'un carbure benzénique polyhalogéné dans le noyau : le phénylcyclohexane et le cyclohexylmésitylène ont fourni respectivement l'hexabromobenzène  $\text{C}^6\text{Br}^6$  et le tri-bromomésitylène  $\text{C}^6\text{Br}^3(\text{CH}^3)^3$ ; le cyclohexyltoluène et le cyclohexylcymène ont fourni tous les deux le pentabromotoluène  $\text{C}^6\text{Br}^5 - \text{CH}^3$ .

Il est vraisemblable qu'une réaction du même genre se produirait avec les homologues de ces carbures hydroaromatiques, dans lesquels un ou plusieurs H de la chaîne cyclanique seraient remplacés par un ou plusieurs radicaux alcoo-liqués, car en bromant en présence du bromure d'aluminium le méthylcyclohexylbenzène :



j'ai obtenu de l'hexabromobenzène et du pentabromotoluène résultant de l'action de l'halogène sur le radical méthylcyclohexyle.

Avec le  $\beta$ -cyclohexylnaphtalène et le cyclohexylnaphtalène liquide, le même corps a été obtenu. Celui-ci possède la composition d'un hexabromonaphtalène  $\text{C}^{10}\text{Br}^6\text{H}^2$ , mais il est différent des deux hexabromonaphtalènes que fournit la bromuration du naphtalène en présence du chlorure d'aluminium et en présence du bromure d'aluminium.

V. — J'ai obtenu accessoirement au cours de ce travail :  
le diphenyl 1 2 cyclohexane,

le parabenzylidiphényle,

le  $\beta$ -phénylnaphtalène

et j'ai préparé les oxydes méthyliques, éthyliques, propyliques, butyliques de l'orthocyclohexylphénol et du paracyclohexylphénol ; enfin j'ai montré que le cyclohexanol, le méthylcyclohexanol 1.4. et le menthol sont facilement déshydratés à chaud par l'acide orthophosphorique, cette réaction fournissant avec un excellent rendement les cyclènes correspondants.

---

## DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Le spectre d'absorption au point de vue de la constitution chimique des corps et de la structure moléculaire.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 Juillet 1928.

*Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
*L'Assesseur,*  
JEAN PERRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Pour le Recteur de l'Académie de Paris,*  
*L'Inspecteur d'Académie,*  
A. MAURELLET.



